BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: P. JACOBSON.

STELLVERTRETENDER REDAKTEUR: F. SACHS.

DREIUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.
(1910)

BAND III.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

KOMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASZE 11.

1911.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Oktober 1910, abends 8 Uhr präzise, übernächste Sitzung: Montag, 14. November 1910, abends 8 Uhr präzise, im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 14.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Nächste Sitzung: Montag, 14. November 1910, abends 8 Uhr präzise, übernächste Sitzung: Montag, 28. November 1910, abends 8 Uhr präzise, im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 15.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Nächste regelmäßige Sitzung: Montag, 28. November 1910, abends 8 Uhr präzise,
besondere Sitzung: Sonnabend, 3. Dezember 1910, abends 7 Uhr präzise,
übernächste regelmäßige Sitzung: Montag, 12. Dezember 1910, abends 8 Uhr präzise,
im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 16.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Dezember 1910, abends 8 Uhr präzise, übernächste Sitzung: Montag, 16. Januar 1911, abends 8 Uhr präzise, im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 17.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Nächste Sitzung: Montag, 16. Januar 1911, abends 8 Uhr präzise, übernächste Sitzung: Montag, 30. Januar 1911, abends 8 Uhr präzise, im Hörsaal des Hofmannhauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu Nr. 18.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Mitteilungen.

414. Julius Schenkel: Über einige Reaktionen des Trischwefligsäureesters des α,γ,α'-Trioxy-piperidins.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Im Jahre 1908 zeigten H. Bucherer und J. Schenkel[1]), daß durch Kochen von Pyridin mit überschüssigem Natriumbisulfit das Natriumsalz des Trischwefligsäureesters des α,γ,α'-Trioxy-piperidins entsteht. Wendet man das Pyridin im Überschuß an, so ist die Ausbeute an dieser Verbindung keineswegs quantitativ, sondern es treten infolge Zustandekommens eines Gleichgewichtes höchstens $^2/_3$ des Natriumbisulfits in Reaktion.

Im Folgenden sollen nun einige Reaktionen dieser Verbindung beschrieben werden, die der Kürze halber als »Ester« bezeichnet werden möge.

Zur quantitativen Bestimmung des Esters kann man ihn mit Alkali zersetzen und das entstehende Ammoniak titrieren. Außerdem läßt er sich auf Grund des Umstandes titrimetrisch bestimmen, daß er sich in mit Bicarbonat im Überschuß versetzter Lösung mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid quantitativ umsetzt. Mit letzterem geht der Ester eine leicht lösliche Verbindung ein, welche sich mit Alkali blutrot färbt und auf Zusatz von Säuren die ursprüngliche gelbbraune Farbe wieder annimmt. Die Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Läßt man das Diazoniumchlorid dagegen in saurer Lösung auf den Ester einwirken, so trübt sich die anfangs gelbe Lösung rasch, und es scheidet sich ein voluminöser, gelber Niederschlag in Flocken ab. Er zersetzt sich noch in feuchtem Zustand unter lebhafter Gasentwicklung zu einem roten, harzigen Produkt, welches schwefelfrei ist.

Offenbar spielt hierbei die aus dem überschüssigen Bisulfit durch Salzsäure frei gemachte schweflige Säure eine Rolle.

[1]) Diese Berichte **41**, 1346 [1908].

Da die Reindarstellung des Esters umständlich ist[1]), so wurde zu allen Versuchen die ursprüngliche Lösung benutzt, aus der durch Abdestillieren das überschüssige Pyridin entfernt worden war. Freilich zersetzt sich dabei ein kleiner Teil des Esters.

Der Versuch, die freie Iminogruppe des Esters in sodaalkalischer Lösung zu benzoylieren, führte zu einem unerwarteten Ergebnis: das gesamte Benzoylchlorid, in welchen Mengen es auch hinzugefügt werden mochte, wurde quantitativ in Benzoesäureanhydrid übergeführt, während der Ester unverändert blieb.

Ebenso wird Phenylhydrazin von der heißen Lösung des Ester-Bisulfit-Gemisches rasch in Phenylhydrazin-*N*-sulfonsäure verwandelt, während in Abwesenheit des Esters stundenlanges Kochen erforderlich ist[2]).

In beiden Fällen wirkt der Ester demnach in der Art eines Katalysators.

Spaltet man in der Wärme die Schwefligsäureester-Gruppen durch starke Mineralsäuren ab, so färbt sich die Flüssigkeit lebhaft rot. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Kochsalzes und nach genügendem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine braune, sirupöse Masse von eigenartigem Geruch. Nach Verdünnen mit Wasser und Kochen der Lösung mit Tierkohle zeigt sie eine rotbraune Farbe. Alkali scheidet eine geringe Menge heller Flocken ab, gleichzeitig entwickelt sich ein intensiver Geruch nach Pyridin.

Es gelang nicht, andere Abbauprodukte zu fassen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich primär Trioxy-piperidin bildet, aber dieses scheint sehr unbeständig zu sein und unter Wasserabspaltung sofort in Pyridin überzugehen.

In der früheren Abhandlung[3]) wurde ausgeführt, daß bei der Spaltung des Esters mit Alkali neben Ammoniak das Auftreten einer Verbindung mit fünfgliedriger Kohlenstoffkette zu erwarten sei, die mit dem von Zincke angenommenen Glutaconaldehyd,

HO.CH:CH.CH:CH.CH:O,

identisch sein sollte.

Es ist nun in der Tat gelungen, diesen hypothetischen Aldehyd in der Form seines Dianilids zu isolieren.

Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung des mit Alkali gekochten Esters mit Anilin und konzentrierter Salzsäure, so entsteht

[1]) Diese Berichte **41**, 1350 [1908].

[2]) Bucherer und Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 379 [1909].

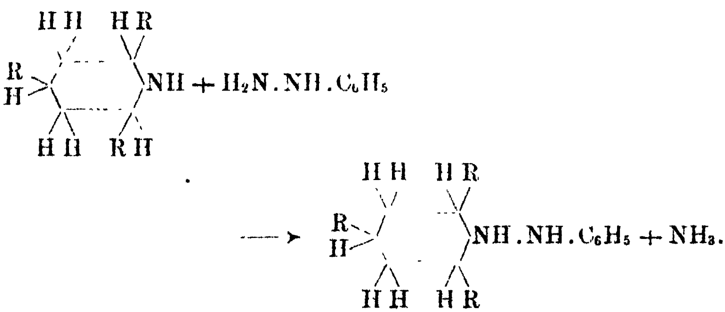
[3]) loc. cit.

das von Th. Zincke[1]) und W. König[2]) beschriebene Dianilid, oder, wie es W. König nennt, das Chlorhydrat des Phenylamino-(1)-phenylimino-(5)-piperylens,

$$\begin{array}{c} \quad\;\; \mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H} \\ C_6H_5.N.C:C.C:C.C:N.C_6H_5. \\ \quad\;\;(1)\qquad\qquad\quad \mathrm{Cl}\;\;(5) \end{array}$$

Damit ist eine interessante Analogie zu den Pyridinfarbstoff-Synthesen von Th. Zincke und W. König gefunden.

Während hiernach der Ester durch Alkali in Glutaconaldehyd, Ammoniak und Sulfit zerlegt wird, reagiert er mit Phenylhydrazin in absolut anderer Weise. Auch hier tritt Ammoniakabspaltung ein, aber es entsteht nicht etwa Aldehyd, der dann sekundär sich mit Phenylhydrazin umsetzt, sondern die Iminogruppe wird einfach durch Phenylhydrazin in der Weise substituiert, daß die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe des letzteren mit der Iminogruppe des Esters als Ammoniak fortgehen und der Phenylhydrazinrest an ihre Stelle tritt:



So entsteht eine Verbindung, die man demnach als das Natriumsalz des *N*-Anilino-trischwefligsäureesters des $\alpha.\gamma.\alpha'$-Trioxy-piperidins bezeichnen kann.

Man könnte einwenden, daß diese neue, mit zwei Molekülen Wasser krystallisierende Verbindung nicht obige Formel, sondern die Formel

$$\begin{array}{c} \mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{H} \\ HO.C.C.C.C.C.N.N.C_6H_5 + H_2O \\ \mathrm{R}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{R}\;\;\mathrm{H}\;\;\mathrm{R} \end{array}$$

mit offener Kohlenstoffkette besäße.

---

[1]) Ann. d. Chem. **330**, 361 [1904]; **333**, 296 [1904]; **338**, 107 [1905]; **339**, 193 [1905].

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **69**, 105 [1904]; **70**, 19 [1904].

Das Verhalten der Verbindung beim Trocknen im Vakuum scheint jedoch für erstere Formel zu sprechen. Beide Moleküle Krystallwasser der über Schwefelsäure getrockneten, äußerst hygroskopischen Substanz gehen beim Trocknen im Vakuum über 100° fort; in feuchter Atmosphäre werden aber schnell mehr als 3 Moleküle Wasser aufgenommen, und nach nochmaligem Trocknen über Schwefelsäure erhält man wieder das ursprüngliche Gewicht der Verbindung mit 2 Molekulen Wasser.

Dieses Verhalten ließe sich durch die zweite Formel wohl nur sehr gezwungen erklären. Auch konnte nicht konstatiert werden, daß ein Molekül Wasser sich leichter eliminieren läßt als das zweite, was in diesem Falle doch wohl anzunehmen wäre.

Experimentelles.

Phenylamino-(1)-phenylimino-(5)-piperylen-Chlorhydrat,

$$\underset{(1)}{C_6H_5.NH}.CH:CH.CH:CH.CH:\overset{H}{\underset{Cl}{N}}.\underset{(5)}{C_6H_5}.$$

10 ccm einer 3.4 g Ester enthaltenden Lösung wurden mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit konzentrierter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Dann wurde gekocht, bis die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, nach dem Abkühlen 20 ccm Alkohol hinzugefügt und vom abgeschiedenen Sulfit abfiltriert. Nach dem Zusatz von 2 g Anilin wurde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Dianilid fiel sofort in roten Nädelchen aus. Schmp. 141—143°.

Man kann auch so verfahren, daß man das heiße alkoholische Gemisch von Aldehyd und Anilin in verdünnte Salzsäure einlaufen läßt oder auch die alkoholische Lösung des Aldehyds zu einer Lösung von Alkohol, Salzsäure und Anilinchlorhydrat gibt. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 50° getrocknet, wobei sie 1 Mol. Krystallwasser verlor. Schmp. 141°.

0.4345 g Sbst.: 0.025 g H_2O.

$C_{17}H_{17}N_2Cl + H_2O$. Ber. H_2O 5.95. Gef. H_2O 5.91.

0.1396 g Sbst.: 0.3678 g CO_2, 0.0803 g H_2O. — 0.1087 g Sbst.: 9.1 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{17}H_{17}N_2Cl$. Ber. C 71.67, H 6.02, N 9.86.
Gef. » 71.85, » 6.43, » 9.62

Natriumsalz des *N*-Anilino-trischwefligsäureesters des α,γ,α'-Trioxy-piperidins.

100 ccm einer 34 g Ester enthaltenden Lösung wurden mit Natronlauge genau neutralisiert und am Rückflußkühler mit einem Über-

schuß von Phenylhydrazin gekocht. Die sofort auftretende starke Ammoniakentwicklung hörte nach 3 Stunden fast vollkommen auf.

Man ließ erkalten und trennte im Scheidetrichter die schwere Salzlösung von der auf ihr schwimmenden wäßrigen Phenylhydrazinschicht. Letztere enthielt das Reaktionsprodukt und außerdem noch viel Sulfit. Das Phenylhydrazin wurde durch Ausäthern entfernt und das Reaktionsprodukt durch fraktioniertes Fällen mit Alkohol vom Sulfit getrennt. Aus dem sulfitfreien Filtrat wurde die Anilidoverbindung zum größten Teil durch starken Zusatz von absolutem Alkohol gefällt. Ein Teil krystallisierte erst nach mehreren Stunden aus. Durch Lösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol wurde die Verbindung völlig rein erhalten.

Die Substanz ist rein weiß. Sie ist äußerst hygroskopisch und krystallisiert mit Krystallwasser aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen aus.

Gegen 180° beginnt sich der Anilidoester im Röhrchen beim schnellen Erhitzen zu zersetzen. Gegen Alkali ist er beständiger als der Pyridinester; erst in der Wärme zersetzt er sich. Mit Bleiacetat gibt er in der Kälte einen schwer löslichen Niederschlag, desgleichen beim Erwärmen mit $HgCl_2$.

Kocht man ihn mit starken Mineralsäuren, so färbt sich seine Lösung dunkelrot, und ein rotes Harz scheidet sich ab.

Mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gibt er in Gegenwart von überschüssigem Bicarbonat eine rotbraune Färbung, die mit Alkali in braunschwarz umschlägt.

In saurer Lösung gibt er mit derselben Diazolösung einen blutroten Niederschlag, der sich nach dem Trocknen anscheinend nicht weiter zersetzt.

Die exsiccatortrockne Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche sie erst bei längerem Erhitzen auf 100° im Vakuum verliert.

2.1177 g Sbst.: 0.1491 g H_2O.

$C_{11}H_{13}O_9N_2S_3Na_3 + 2H_2O$. Ber. H_2O 6.949. Gef. H_2O 7.040.

0.1866 g Sbst.: 0.1731 g CO_2, 0.0619 g H_2O. — 0.1242 g Sbst.: 0.0504 g Na_2SO_4. — 0.1265 g Sbst.: 0.1697 g $BaSO_4$. — 0.1666 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{11}H_{13}O_9N_2S_3Na_3 + 2H_2O$. Ber. C 25.48, H 3.28, N 5.40, S 18.53, Na 13.32.
Gef. » 25.30, » 3.71, » 5.39, » 18.42, » 13.16.

415. Wilhelm Prandtl und Benno Bleyer: Über die Darstellung von Vanadinmetall.

[Mitteilung aus dem Labor. für angew. Chemie an der Kgl. Universität München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor längerer Zeit[1]) haben wir ein Verfahren zur Darstellung von metallischem Vanadin durch Reduktion von Vanadinpentoxyd mit Hilfe von Calcium-Aluminium nach dem Thermitverfahren angegeben. Das von uns dargestellte Metall enthielt trotz zahlreicher Versuche nie mehr als 95 % Vanadin; wir schrieben dies den Verunreinigungen des angewendeten käuflichen Calciummetalls zu.

Wenn man Vanadinpentoxyd mit Aluminium allein im Magnesiatiegel reduziert, so erhält man, wie schon Moissan, Goldschmidt u. a. beobachtet haben, nur niedere Vanadinoxyde. Vogel und Tammann berichteten zwar früher[2]), daß sie durch Reduktion von V_2O_5 mit Aluminium in hessischen Tiegeln ein Metall mit 99.% Vanadin dargestellt, sie mußten aber zugeben, daß sie bei späteren Versuchen[3]) wie die früheren Forscher und auch wir nur oxydreiche Schlacken erhielten.

Wir haben inzwischen erkannt, daß man Vanadinpentoxyd auch mit Aluminium allein mit Sicherheit zu Vanadinmetall reduzieren kann, wenn man die Reduktion nicht in Magnesiatiegeln, wie wir es früher getan hatten, sondern in dem von uns erst bei den Reduktionen mit Calcium-Aluminium angewendeten Flußspat-Schachte ausführt, oder wenn man bei Anwendung eines Magnesiatiegels dem Gemenge von V_2O_5 und Aluminium Fluorcalcium zusetzt. Wenn man z. B. ein Gemenge von

100 Teilen geschmolzenem und gepulvertem V_2O_5,
49.5 » Aluminiumgries,
20 » Calciumfluorid

in einem Magnesiatiegel, oder besser, dasselbe Gemenge ohne Fluorcalciumzusatz im Fluorcalcium-Schachte zur Reaktion bringt, erhält man stets einen schönen Vanadinregulus, dessen Gewicht 70—80 % der berechneten Menge beträgt.

Der Gehalt des so dargestellten Vanadinmetalls beträgt aber, selbst bei Anwendung der sorgfältigst gereinigten Ausgangsmaterialien[4]),

---

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem 64, 217 [1909].

[2]) Ztschr. f. anorg. Chem. 58, 73 [1908].

[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. 64, 225 [1909].

[4]) Wir verwendeten unter anderem auch gefälltes Calciumfluorid, das zur Entfernung von Silicofluoriden noch auf helle Rotglut erhitzt worden war.

nie mehr als etwa 95 % Vanadin. Der Rest kann im wesentlichen nur aus Sauerstoff bestehen, da sich andere Verunreinigungen, wie etwa Aluminium, Silicium, Eisen, höchstens in Spuren nachweisen ließen. Da es uns nun trotz ungemein zahlreicher Versuche bisher nie gelungen ist, ein Metall herzustellen, das erheblich mehr als 95 % Vanadin enthielt, haben wohl auch bei unseren früheren Versuchen die Verunreinigungen des Calciums keine große Rolle gespielt. Vermutlich legiert sich ein niederes Vanadinoxyd mit dem überschüssigen Vanadinmetall und entzieht sich dadurch der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels.

Über die Rolle, die das Fluorcalcium bei den Thermitreaktionen spielt, werden wir später berichten.

München, im September 1910.

416. W. Manchot: Über Silicate mit verketteten Siliciumatomen, Bemerkung zu dem Vortrage des Hrn. W. Pukall.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In seinem auf Veranlassung des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen zusammenfassenden Vortrage über »Fortschritte auf dem Gebiete der Tonindustrie« bespricht Hr. W. Pukall[1]) die Darstellung einer, der natürlichen Tonsubstanz nahestehenden Aluminiumkieselsäure (»Kaolinsäure«), für die er die folgende Konstitutionsformel aufstellt:

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad OH \\ \quad\quad\quad \cdot \\ OH.Si.O.O.Al.OH \\ \| \quad\quad\quad\quad\quad \\ OH.Si.O.O.Al.OH \\ \quad\quad\quad \cdot \\ \quad\quad\quad OH \end{array},$$

nach welcher »zwischen den beiden Silicium-Atomen eine Doppelbindung besteht«. Für Natriumsalz und Anhydrid der Säure, d. h. für den Kaolin, nimmt er die gleiche Konstitution an.

Ohne den Wert seiner Versuche selbst herabsetzen zu wollen, möchte ich hierzu doch bemerken, daß die Leichtigkeit, mit der Hr. Pukall hier Silicatformeln mit verketteten Siliciumatomen aufstellt, bei jedem, der sich mit der Chemie des Siliciums und nicht nur mit der der Silicate näher beschäftigt hat, großes Erstaunen erregen muß.

---

[1]) Diese Berichte 43, 2103 [1910].

Der Versuch, die Konstitution gewisser Silicate durch die Annahme direkt an einander gebundener Siliciumatome zu erklären, liegt ja nahe und ist auch bereits früher von anderer Seite, so von Simmonds[1]) gemacht worden. Dem letztgenannten Autor aber habe ich schon früher in Gemeinschaft mit A. Kieser[2]) entgegengehalten, daß solche Substanzen mit verketteten Siliciumatomen bei der Behandlung mit Flußsäure, event. bei nachfolgender Behandlung mit Alkali, Wasserstoff entwickeln müssen, und daß man eben hierin ein Prüfungsmittel auf die Gegenwart einer Siliciumverkettung besitzt. In Anwendung dieses Prinzips habe ich mit meinen Mitarbeitern A. Kieser und H. Fischer[4]) bei einigen von uns dargestellten Siliciumverbindungen (Metallsiliciden) gezeigt, wie man aus der Quantität des mit Flußsäure entwickelten Wasserstoffes auf die Gegenwart und die Art der Siliciumverkettung schließen kann. Umgekehrt ergibt sich aber ohne weiteres, daß Silicatformeln mit verketteten Si-Atomen unmoglich sind.

Die Entstehung einer solchen Siliciumverkettung setzt ja voraus, wenn man, wie es Hr. Pukall tut, von SiO_2 (Quarz) ausgeht, daß bei ihrer Darstellung eine Reduktion der Kieselsäure eingetreten sei. Hr. Pukall erhitzt aber Feldspat bzw. Quarzsand mit Ätznatron und Aluminiumhydroxyd in einer Silberschale bis zum Steifwerden der Masse, d. h. er wendet nicht nur kein Reduktionsmittel an, sondern eine Alkalischmelze, von der im Gegenteil sogar die widerstandsfähigsten Silicide oxydiert oder eben unter Wasserstoffentwicklung zerlegt werden. Wie unter diesen Bedingungen eine Reduktion der Kieselsäure eingetreten sein sollte, ist unverständlich; andererseits hätte man nach dem Obigen die Moglichkeit gehabt, die Reduktion durch Prüfung mit Flußsäure als tatsächlich nachzuweisen.

Keineswegs ist also eine Verkettung zweier Siliciumatome im Kaolin deshalb anzunehmen, weil »sonst das Molekul des Kaolinits in zwei einfachere Moleküle zerfallen müßte«, sondern ganz im Gegenteil würde eine schon vorhandene Siliciumverkettung gerade bei dieser Alkalibehandlung gesprengt werden.

Es ergibt sich somit, daß die Pukallschen Konstitutionsformeln der Tonerdesubstanz (Kaolin und Kaolinsäure) keineswegs »der ungemein hohen Stabilität des Kaolins mehr gerecht werden« als ältere Formulierungen, sondern im Gegenteil mit allem, was wir von der Chemie des Siliciums wissen, ganz unvereinbar sind.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. **19**, 218; **20**, 91. Chem. Zentralbl. **1904**, 1, 77, 496.
[2]) Ann. d. Chem. **342**, 356 [1905]. [4]) Ann. d. Chem. **357**, 186 [1907].

417. Karl Weiße: Über die Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Piperonal.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Nach den Angaben von Schimmel & Co.[1]) erhält man durch Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Piperonal Chlorierungsprodukte dieses Körpers, die beim Kochen mit Wasser Protocatechualdehyd liefern.

Die Angaben des Patents habe ich in letzterem Falle nicht bestätigt gefunden. Erhitzt man 5 g Piperonal mit 9 g Sulfurylchlorid, so destilliert der allergrößte Teil des letzteren ohne Einwirkung ab, und man erhält außer unverändertem Piperonal nur eine ganz geringe Menge eines chlorierten Produktes, das aber beim Kochen mit Wasser keine Kohlensäure abgab und keinen Protocatechualdehyd lieferte. Läßt man dagegen das Reaktionsgemisch ohne Erwärmung 2 Tage lang stehen, so erstarrt es zu einer harten Krystallmasse von Monochlor-piperonal, das aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 114—115° krystallisiert und so in einer Ausbeute von 80—100 % des Ausgangsmaterials gewonnen wurde.

$C_8H_5O_3Cl$. Ber. C 52.03, H 2.71, Cl 19.23.
Gef. » 51.95, » 2.70, » 19.24.

Erhitzt man diese Substanz mit 1.8 Teilen Schwefelchlorür eine Stunde auf 150° und dann noch 6 Stunden auf 130°, so entsteht eine harzige Masse, die bei mehrstündigem Erhitzen reichlich Kohlensäure unter starkem Schäumen abgibt und in Monochlor-protocatechualdehyd übergeht, Schmp. 211°. Das Piperonal war vom Sulfurylchlorid erst einmal im Kern chloriert und das Produkt dann zweimal vom Schwefelchlorür in der Methylengruppe chloriert worden.

$C_7H_5O_3Cl$. Ber. C 48.69, H 2.89.
Gef. » 48.33, » 3.14.

Löst man 2 g Monochlor-protocatechualdehyd in wenig Alkohol und gibt dazu 0.7 g Kaliumhydroxyd und 1.5 g Chlorkohlensäureester, läßt 2 Tage stehen, gießt dann in Wasser und nimmt in Äther auf, so erhält man nach dem Abdunsten des letzteren eine feste Masse, die, auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert, schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 135° liefert und den Kohlensäureester des Monochlor-protocatechualdehyds darstellt.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 165727.

$C_{10}H_9O_5Cl$. Ber. C 49.08, H 3.68.
Gef. » 48.95, » 3.70.

Ich bitte, mir die Bearbeitung dieser neuen Substanzen für einige Zeit überlassen zu wollen.

München, im August 1910. Chem. Labor. von Dr. H. Weil.

418. T. Ekecrantz und A. Ahlqvist: Über die Existenz des *o*-(2.2')-Dinitrobenzoins.

(Aus der chemischen Abteilung des pharmazeutischen Instituts in Stockholm.)

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. August 1910.)

Durch andere Arbeiten sind wir bis vor kurzem verhindert gewesen, das Beweismaterial vorzulegen, welches nötig war, um zu zeigen, daß die zuerst von Popovici durch die Einwirkung von Kaliumcyanid auf *o*-Nitrobenzaldehyd in Weingeistlösung erhaltene Substanz kein *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin[1]) ist. Obwohl wir der Vorschrift Popovicis genau gefolgt sind, ist es uns doch nicht gelungen, zu der fraglichen Substanz zu kommen, worüber wir uns schon früher in diesen »Berichten« ausgesprochen haben[2]). Die Veranlassung unseres Mißerfolgs war offenbar die, daß Popovici vorgeschrieben hatte, daß die Weingeistlösung des Aldehydes eine halbe Stunde mit Kaliumcyanid unter Anwendung des Rückflußkühlers »gekocht« werden sollte. Indessen bildet sich die fragliche Substanz nicht, wenn die Temperatur über +75° steigt. Die Reaktion geht dann ausschließlich in der von uns (loc. cit.) angegebenen Richtung, nämlich zur Bildung von *o*-Nitrosobenzoesäure und *o*-Azoxybenzoesäure. In einer späteren Abhandlung[3]) hat Popovici seine Vorschrift betreffs der Reaktionstemperatur zu 40—50° geändert. Bei dieser Temperatur (auch bei höherer) bildet sich, obgleich in einer relativ geringen Menge, eine krystallisierende Substanz (aus 20 g Aldehyd erhält man unter günstigen Bedingungen 1.6 g). Daß die gebildete Verbindung kein Benzoin ist, geht indessen daraus hervor, daß sie 2 Wasserstoffatome weniger enthält als ein solches, ferner aus ihrem Verhalten Oxydationsmitteln

[1]) Diese Berichte **40**, 2562 [1907]. [2]) Diese Berichte **41**, 878 [1908].
[3]) Diese Berichte **41**, 1851 [1908].

gegenüber, der Leichtigkeit, womit sie sich im Sonnenlicht zersetzt usw.[1]).

Durch eine große Menge Versuche teils unter Anwendung von wechselndem Alkoholgehalt, teils unter Variation der Menge des Kaliumcyanids haben wir versucht, die günstigsten Bedingungen zur Darstellung der Substanz aufzufinden. Folgendes Verfahren hat das beste Resultat ergeben: 5 g *o*-Nitrobenzaldehyd in 25 g abs. Alkohol gelöst, werden bei Zimmertemperatur mit 0.75 g Kaliumcyanid, in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst, versetzt; die Mischung wird zwei Stunden im Wasserbad auf 40—50° erwärmt, dann mit Wasser zur schwachen Opalescenz versetzt; sie bleibt dann 24 Stunden stehen. Der krystallisierte Niederschlag, der sich nun abgesetzt hat, wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und erst mit Wasser und danach mit Äther gewaschen. Aus 5 g Aldehyd erhält man bei diesem Verfahren 0.40 g Produkt. Bei Anwendung von Popovicis Verfahren erhält man dagegen höchstens 0.18 g. Das Rohprodukt wird durch wiederholte Krystallisation aus Aceton und Wasser gereinigt. Die so gereinigte Substanz ist vollkommen farblos und schmilzt scharf bei 168—169° (korr.)[2]). Die vollständige Analyse ergab folgendes Resultat:

0.1756 g Sbst.: 0.3611 g CO_2, 0.068 g H_2O. — 0.161 g Sbst.: 13.2 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.1695 g Sbst.: 0.3473 g CO_2, 0.0454 g H_2O. — 0.132 g Sbst.: 11.0 ccm N (21.5°, 758.5 mm).

[1]) Von Hrn. Dr. J. Dahmann haben wir in diesen Tagen seine Dissertation »Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Lophin und Benzil« erhalten, in welcher er über seine vergeblichen Versuche die fragliche, von Popovici zuerst dargestellte Substanz zu *o*-(2.2')-Dinitrobenzil zu oxydieren, berichtet. Hr. D. meint augenscheinlich, daß *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin vorliegt, nachdem er experimentell nachgewiesen hat, daß das Kondensationsprodukt nicht aus dem *o*-Nitrobenzylester der *o*-Nitrobenzoesäure besteht. Wir können Hrn. D.'s Meinung nicht teilen, und keiner der obenerwähnten Verfasser hat irgend einen Beweis dafür liefern können, daß in der Tat ein Benzoin vorliegt. In Zusammenhang hiermit erlauben wir uns darauf hinzuweisen, daß die Substanz nicht, wie Hr. D. meint, von der Luft oxydiert wird; wir haben sie vielmehr monatelang aufbewahren können, ohne daß sie dunkel wurde, vorausgesetzt, daß sie vor dem Lichte geschützt wird. Dem Tageslichte ausgesetzt, wird sie dagegen nach einigen Stunden dunkel. Den Schmelzpunkt der reinen Substanz haben wir etwas höher als die Hrrn. Popovici und Dahmann gefunden.

[2]) In seinem erstgenannten Aufsatz gibt Popovici an, daß die Substanz aus »blaßgelben Nadeln« besteht, schmelzend bei 155.5° (korr.) und in dem letzten Aufsatz, daß sie aus farblosen Nadeln besteht, die bei 161—162° schmelzen.

$C_{14}H_8N_2O_6$. Ber. C 56.00, H 2.67, N 9.33.
Gef. » 56.08, 55.88, » 2.98, 2.97, » 9.33, 9.43.

Die Zusammensetzung eines Dinitrobenzoins entspricht der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_6$ (H 3.31). Bei einer großen Anzahl von Bestimmungen haben wir indessen den Wasserstoffgehalt immer zwischen 2.68—2.98% gefunden.

Das Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Aceton bestimmt.

I. 1.2602 g Sbst. in 50 ccm Aceton erhöhten den Siedepunkt um 0.19°. — II. 1.2557 g Sbst. in 50 ccm Aceton erhöhten den Siedepunkt um 0.18°.

$C_{14}H_8N_2O_6$. Ber. 300. Gef. I. 301. Gef. II. 304.

In Benzollösung wurden anomale Werte erhalten.

I. 0.6442 g Sbst. in 50 ccm Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.18°. — II. 1.1728 g Sbst. in 50 ccm Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.34°.

Gef. I. 233, II. 225.

Bei Oxydationsversuchen mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung unter den von Popovici angegebenen Bedingungen[1]) erhielt man beinahe die ganze Substanzmenge unverändert zurück. Schmp. 168—169°. Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Behandlung der Substanz mit Chromsäuremischung (1 g Substanz + 15 g Natriumdichromat, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 65 g Wasser) zu demselben Resultat führten. Popovici gibt an, bei der Oxydation o-(2.2')-Dinitrobenzil mit dem Schmp. 151° (korr.) erhalten zu haben. Daß letztgenannte Verbindung farblos sein sollte, was auch von Popovici angegeben wird (aus Alkohol »in farblosen Stäben« krystallisierend), ist, wie wir glauben, unmöglich, da die Farbe des gewöhnlichen, stark gelben Benzils durch Anwesenheit zweier Nitrogruppen im Gegenteil gesteigert werden müßte.

Die äußeren Eigenschaften der Verbindung Popovicis stimmen im ganzen mit den vom genannten Verfasser angegebenen überein, mit der Ausnahme, daß die Löslichkeit in Alkohol weit geringer ist. Der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, verändert sich, wie schon angeführt ist, die Substanz sehr schnell und nimmt erst eine gelbe und dann immer dunklere Farbe an — ein äußerst charakteristisches Verhalten, was nirgends von Popovici erwähnt wird. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen der fraglichen Substanz müssen mit großer Vorsicht und mit Anwendung einer relativ geringen Substanzmenge vorgenommen werden, da die Verbrennung im entgegengesetzten Fall beinahe explosionsartig vor sich geht. Ein derartiges

[1]) Diese Berichte 40, 2563 [1907].

Verhalten wäre kaum bei Verbindungen mit so stabiler Molekülkonfiguration wie bei den Benzoinen zu erwarten.

Wir wären dankbar, uns die fortgesetzte Untersuchung der fraglichen Verbindung vorbehalten zu wissen.

419. Wolf. Johannes Müller: Über die Geschwindigkeiten der Umlagerung von Oxoniumbasen, Farbbasen und -cyaniden in die Carbinolbasen und Leukocyanide.

[Mitteil. aus der Phys.-chem. Abteil. der städt. Chemieschule Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor kurzem bestimmte ich auf Ersuchen von Hrn. Kehrmann die Geschwindigkeit, mit der sich die aus dem von ihm dargestellten Chlorid des 3.6-Dimethyl-oxyphenyl-xanthonium-carbonsäure-methylesters[1]) durch Zusatz von Natronlauge erhältliche Oxoniumbase in ihre nicht leitende Form umwandelt. Hierbei benutzte ich die von Hantzsch und Kalb[2]), sowie Hantzsch und Osswald[3]) in ihren auf diesem Gebiet grundlegenden Arbeiten angewandten Methoden. Wie nachfolgende Tabelle 1 zeigt, ergibt sich auch hier ein rascher Rückgang der Leitfähigkeit bei 0°. Die Zahlen folgen, wie aus der in Kolonne III angegebenen Konstanten ersichtlich ist, dem Gesetz der Reaktion II. Ordnung.

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion II. Ordnung bei gleicher Konzentration der reagierenden Stoffe lautet bekanntlich in symmetrisch integrierter Form $K = \left(\frac{1}{t_2 - t_1}\right)\left(\frac{1}{C_{t_2}} - \frac{1}{C_{t_1}}\right)$, wo K eine Konstante, C_{t_2} und C_{t_1} die Konzentration eines der bei der Reaktion verschwindenden Stoffes zu den Zeiten t_2 und t_1 bedeuten. In unserem Falle wird die Konzentration der verschwindenden, leitenden Base durch die molekulare Leitfähigkeit nach Abzug des Restwertes für das entstehende NaCl μ_t gemessen; die Formel lautet also entsprechend $K_1 = \frac{1}{t_2 - t_1}\left(\frac{1}{\mu_{t_2}} - \frac{1}{\mu_{t_1}}\right)$. Für die Reaktion I. Ordnung ergibt sich ganz analog $K_2 = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \log \frac{\mu_{t_1}}{\mu_{t_2}}$.

Wie nachfolgende Tabelle zeigt, stimmen die nach dem Gesetz II. Ordnung berechneten Konstanten ganz gut, während die nach dem Gesetz I. Ordnung berechneten entschieden einen Gang zeigen.

[1]) Ann. d. Chem. **372**, 326 [1910]. [2]) Diese Berichte **32**, 3109 [1899].
[3]) Diese Berichte **33**, 278 [1900].

Tabelle I.

t	μ_t	$K_1 . 10^3$	$K_2 . 10^3$
1	68.2	3.5	6.5
2	55.2	3.5	5.9
3	45.9	3.5	5.4
4	39.7	3.5	5.1
5	34.4	3.3	4.5
7	28.0	—	—
9	24.1	2.8	3.3
12	20.0	2.9	2.9
20	15.6	[2.2]	1.9
		Mittel 3.3	

Der mit — bezeichnete Wert ist der Berechnung zugrunde gelegt, man sieht, daß es sich hier um eine Reaktion II. Ordnung handelt.

Dies Resultat war im Wiederspruch mit den Angaben von Hantzsch und seinen Mitarbeitern, welche aus ihren Resultaten keine Konstanten weder nach der Gleichung I.. noch nach der II. Ordnung erhielten. Da nun aber schon Gerlinger[1]) durch Verschiebung der Koordinaten »relative Geschwindigkeitskonstanten II. Ordnung« daraus berechnet hatte, lag es nahe, die Zahlen von Hantzsch und seinen Mitarbeitern einer Neuberechnung zu unterziehen. Wie nachfolgende Tabellen zeigen, ergeben in der Tat alle Messungen ohne Ausnahme recht gut stimmende Konstanten II. Ordnung, die entgegengesetzte Angabe bei Hantzsch und seinen Mitarbeitern beruht auf einem Irrtum in ihrer Berechnung. In den folgenden Tabellen ist das gesamte, neu berechnete Material zusammengestellt.

Tabelle 2.
Methyl-phenyl-acridinium-hydrat 0°[2]).

t	μ_t	$K . 10^4$
1	99.8	5.1
2	88.4	4.9
5	72.2	4.4
10	59.3	4.1
30	40.2	—
60	15.2	[13.5]
120	12.7	6
300	10.9	2.4
		Mittel[4]) 4.7

Tabelle 3.
Auramin-Base 25°[3]).

t	μ_t	$K . 10^4$
1	47.7	4.6
2	45.0	4.5
10	41.7	4.7
30	32.9	4.6
132	12.4	—
180	8.3	[7.7]
		Mittel 4.6

[1]) Diese Berichte **37**. 3958 [1904]. [2]) l. c. S. 3122. [3]) l. c. S. 297.

[4]) Die Mittel sind unter Ausschluß der stark divergierenden, eingeklammerten Werte genommen.

Tabelle 4.
Brillantgrün-Base bei 0°[1])
V = 256.

t	μ_t	K . 10³
1	24.3	1.24
2	23.8	1.24
5	19.0	1.26
10	14.6	1.04
30	9.6	0.80
60	7.9	1.15
90	6.6	—
210	5.4	[0.28]
	Mittel	1.12

Tabelle 5.
Krystallviolett-Base bei 0°[2]).
V = 256.

t	μ_t	K . 10⁵
2	108.3	8.3
3	104.8	8.1
5	100.8	8.0
10	95.3	7.9
15	92.1	8.0
20	88.1	7.8
30	83.0	7.9
60	67.8	7.6
150	46.6	—
300	28.1	9.5
	Mittel	8.1

Tabelle 6.
Krystallviolett-Base 0°[3]).
V = 512.

t	μ_t	K . 10⁵
2	106.0	7.5
3	104.7	7.5
5	101.3	7.5
10	95.2	7.4
15	92.7	7.4
20	89.3	7.4
30	82.5	7.2
60	71.6	7.5
150	49.8	7.9
267	34.0	—
	Mittel	7.5

Tabelle 7.
Krystallviolett-Base 25°[4]).
V = 256.

t	μ_t	K . 10⁴
1	150.5	4.18
3	145.1	4.28
5	133.6	4.33
10	103.2	4.33
15	84.7	4.32
20	71.9	4.35
30	55.5	4.40
60	32.0	—
150	13.3	[3.7]
	Mittel	4.33

Tabelle 8.
Pararosanilinium-Base 0°[5]).
V = 512.

t	μ_t	K . 10³
1	85.5	3.05
2	78.4	2.9
4	65.5	3.0
6	57.0	3.05
10	43.0	3.2
20	24	3.0
30	15.5	3.9
60	5.5	—
	Mittel	3.16

Tabelle 9.
Pararosanilinium-Base 25°[5]).
V = 512.

t	μ_t	K . 10²
1	135	1.02
6	20.2	1.05
10	12.6	1.06
15	7.5	1.13
20	5.5	1.21
30	3.3	—
65	1.6	0.94
	Mittel	1.07

[1]) l. c. S. 299. [2]) l. c. S. 301.
[3]) l. c. S. 301. [4]) l. c. S. 301. [5]) l. c. S. 303.

Tabelle 10.
Pararosanilinium-cyanid 0°[1])
V = 512.

t	μ_t	K . 10⁴
1	36.0	3.7
3	34.8	3.7
5	33.6	3.7
10	31.8	3.7
30	24.7	3.6
60	18.6	3.4
130	12.5	3.2
217	9.3	—
	Mittel	3.6

Tabelle 11.
Pararosanilinium-cyanid 25°.
V = 512.

t	μ_t	K . 10³
1	74.9	1.4
2	68.7	1.4
3	63.4	1.4
5	51.3	1.4
10	35.8	1.3
30	18.5	—
60	11.9	1.0
206	8.1	(0.4)
	Mittel	1.3

Die Konstanz der unter K berechneten Werte ist in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine völlig genügende, sodaß also die von Gerlinger wahrscheinlich gemachte Annahme, daß es sich um eine Reaktion II. Ordnung handelt, hier streng bewiesen ist.

Um die Annäherung der Rechnung Gerlingers zu zeigen, stelle ich in folgender Tabelle die von ihm gegebenen Mittelwerte mit den meinigen zusammen; in einigen Fällen läßt sich auch der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln.

Tabelle 12.

Stoff	K, Gerlinger	K, Müller	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$ Gerlinger	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$ Müller
Methylphenylacridiniumhydrat	—	$4.7 \cdot 10^{-4}$	—	—
Auraminbase	$1.53 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$		
Brillantgrünbase	$3.83 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-3}$		
Krystallviolettbase 0°	$8.74 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-5}$	2.08	2.13
» 25°	$4.56 \cdot 10^{-4}$	$4.33 \cdot 10^{-4}$		
Pararosaniliniumbase 0°	$1.63 \cdot 10^{-3}$	$3.16 \cdot 10^{-3}$	1.87	1.36
» 25°	$7.64 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-2}$		
Pararosaniliniumcyanid 0°	—	$3.6 \cdot 10^{-4}$	—	1.45
» 25°	$1.69 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$		

Wie ein Blick auf diese Tabelle zeigt, stimmen die Mittelwerte Gerlingers (Kolonne 2) mit den meinen (Kolonne 3) der Größenordnung nach überein; der Temperaturkoeffizient zeigt den bekannten Gang, daß er für langsame Reaktionen größer ist, als für schnelle.

[1]) l. c. S. 305.

Die Tatsache, daß in allen diesen Fällen die Reaktion nach dem einfachen Schema II. Ordnung verläuft, scheint mir theoretisch vollständig im Einklang mit den Ansichten von Hantzsch zu sein, nach welchen die Umwandlung leitende Base ⟶ nicht leitende Base mit einer weitgehenden Änderung der Konfiguration verbunden ist.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß in allen, bisher untersuchten Fällen von Umlagerung gut leitender Basen in nicht leitende Formen die Geschwindigkeitsgleichung II. Ordnung gültig ist.

420. E. Ebler: Über Versuche zur Darstellung des metallischen Radiums.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Da leider keine Aussicht besteht, daß ich in absehbarer Zeit in den Besitz der für die endgültige Durchführung der weiter unten beschriebenen Versuche notwendigen Quantitäten reinen Radiumsalzes gelange, sei es mir gestattet, über einige — aus Materialmangel mit einem sehr unreinen Präparat ausgeführte und daher unvollständige — Versuche zur Darstellung metallischen Radiums kurz zu berichten, da sie mir doch zu beweisen scheinen, daß das elementare Radium ohne irgend welche Einbuße seiner radioaktiven Eigenschaften ein ebenso vollkommenes Analogon zum metallischen Barium darstellt, wie die bis jetzt beschriebenen Radiumsalze Analoga zu den entsprechenden Bariumsalzen sind.

Diese Feststellung erscheint mir gerade vom chemischen Standpunkt aus nicht unwesentlich, da immer wieder die Möglichkeit in Betracht gezogen wurde, Radium sei kein Element, sondern ein — vielleicht Helium enthaltendes — verhältnismäßig beständiges, in langsamer, aber stetiger Zersetzung befindliches Radikal, dessen Salze zu den Salzen der Erdalkalimetalle ähnliche Analogien zeigten, wie sie bei den Salzen des Ammoniums und den Salzen der Alkalimetalle bestehen.

Die ersten Versuche, das Radium in metallischem Zustande zu gewinnen, stellte A. Coehn[1]) durch Elektrolyse methylalkoholischer Lösungen von Radiumbromid an, wobei unter Verwendung von Quecksilberkathoden bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ein blankes, stark radioaktives Radiumamalgam erhalten wurde, das sich in Bezug auf seine Radioaktivität ebenso verhielt wie Radiumsalze. Die hieran

[1]) Diese Berichte **37**, 811 [1904].

sich anschließenden Versuche[1]), aus dem Amalgam das Quecksilber zu entfernen, hatten seinerzeit kein bestimmtes Resultat ergeben. Zur Widerlegung der (übrigens recht unwahrscheinlichen) Annahme, das Radium sei kein Element, sondern ein Radikal, genügt nicht die Darstellung eines Amalgams, denn das vermutete zusammengesetzte Radikal könnte, ähnlich wie es beim Ammonium der Fall ist, als solches mit dem Quecksilber unter Amalgambildung zusammentreten.

Daß die soeben erwähnte Guntzsche[2]) Methode zur Darstellung der Erdalkalimetalle, die auf der trocknen Destillation der entsprechenden Amalgame im Vakuum beruht, beim Radium Aussicht auf Erfolg habe, deutete O. Brill[3]) im Jahre 1909 auf der Salzburger Naturforscherversammlung an. Diese Methode liefert jedoch beim Barium und Strontium keine guten Ausbeuten und beansprucht verhältnismäßig viel Ausgangsmaterial, welcher Umstand bei der Kostbarkeit der Radiumsalze sehr schwerwiegend ist[4]).

Ich halte deshalb die im Folgenden beschriebene Methode für empfehlenswerter, weil sie sich mit außerordentlich kleinen Substanzmengen und ohne komplizierte Apparatur in einem Schmelzpunktsröhrchen ausführen läßt, und weil das Zwischenprodukt, das Radiumazid, $Ra(N_3)_2$ (im Gegensatz zu den an der Luft sehr unbeständigen Erdalkaliamalgamen) ein ziemlich beständiger, krystallisierender und daher gut in sehr kleinen Mengen zu handhabender Stoff zu sein scheint. Die Methode beruht auf der langsamen Zersetzung des Radiumazides, $Ra(N_3)_2$, durch Erwärmen, wobei glatter Zerfall in Metall und Stickstoff statthat, ist also völlig analog der

[1]) A. Coehn, loc. cit. S. 816.

[2]) M. Guntz, Sur la préparation du baryum. Bulletin de la Soc. chim. [3] **29**, 438 [1903]. Compt. rend. **133**, 1872 [1901]. Internat. Kongr. f. angew. Chemie, Berlin 1903.

[3]) Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 81. Versammlung zu Salzburg, 1. Teil S. 132 [1909].

[4]) Nach neuesten Berichten der Tageszeitungen ist es S. Curie in allerletzter Zeit gelungen, nach der Guntzschen Methode metallisches Radium herzustellen.

Nachtrag bei der Korrektur. Die vorliegende Mitteilung ist vom Verfasser am 11. September abgesandt, aber — entsprechend den Bestimmungen der redaktionellen Geschäftsordnung — von der Redaktion mit dem Einlaufsdatum »1. Oktober« versehen worden, da in der Zeit zwischen 15. August und 1. Oktober das Bureau der Redaktion geschlossen ist und eine Registrierung der einlaufenden Abhandlungen in dieser Zeit nicht erfolgt. Inzwischen haben Curie und Debierne in den Comptes rendus (**151**, 523 [1910]) und in der Chemiker-Zeitung (**34**, 969 [1910]) ihre Versuche beschrieben.

von Th. Curtius und J. Rissom[1]) beschriebenen Zersetzung der Azide des Calciums, Strontiums und Bariums.

Zunächst suchte ich festzustellen, daß Bariumazid von Radiumstrahlen nicht zersetzt wird; denn wenn dies der Fall wäre, hätte die Darstellung des Radiumazides geringe Aussicht auf Gelingen. Zu dem Zwecke setzte ich etwa 1 mg reines, wasserfreies Bariumazid während eines Monats den Strahlen des Radiums aus. Dies geschah in der Weise, daß ein auf der Mikrowage gewogener Krystall Baryumazid in etwa ½ mm Entfernung senkrecht über einem offenen Radiumpräparat befestigt wurde, so daß die Radiumstrahlen kein Hindernis zu durchdringen hatten. Über dem in einem Glasschälchen befindlichen Radiumbromidpräparat (s. Fig. 1) war eine Glimmerplatte angebracht, die gerade über dem Radiumpräparat mit einer Öffnung versehen war, auf deren Ränder der Bariumazidkrystall so aufgelegt wurde, daß er von unten den Strahlen des Radiums direkt ausgesetzt war. Das Ganze befand sich im Vakuum über Schwefelsäure.

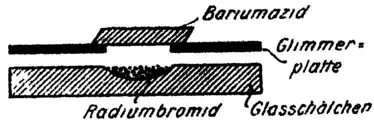


Fig. 1.

Als bestrahlendes Radiumpräparat verwandte ich 0.02 g Radium-Bariumbromid, dessen Gehalt nach der Methode von Eve[2]) durch Vergleich der Stärke der γ-Strahlung der im Gleichgewicht befindlichen Menge Radium *C* mit der γ-Strahlung eines Radiumpräparates von bekanntem Gehalte unter den gleichen Bedingungen sich zu 2.5 % $RaBr_2$ ermittelte.

Unter diesen Bedingungen konnte ich feststellen, daß das Bariumazid nach 4-wöchentlicher Exposition weder sein Gewicht, noch seinen Azidgehalt geändert hatte. Nach der Exposition wurde der Krystall in Wasser gelöst und die Lösung mit $^1/_{100}$-*n*.Silbernitrat ohne Zusatz eines Indicators (nach Gay-Lussac) titriert (vermittels einer engen Bürette, die $^1/_{100}$ ccm abzulesen gestattete):

angew. $Ba(N_3)_2$: 0.00112 g (= 32.2 Skalenteile auf der Mikrowage),
verbr. $^1/_{100}$-*n*. $AgNO_3$: 1.00 ccm,
dies entspricht: 0.00111 g $Ba(N_3)_2$.

Das Bariumazid war durch Neutralisation von Barytwasser mit wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure, Eindampfen der Lösung und Trocknen der ausgeschiedenen Krystalle über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz hergestellt worden und hatte sich als

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 285 [1898].
[2]) Le Radium **3**, 225 [1906].

reines wasserfreies Bariumazid, $Ba(N_3)_2$, erwiesen. Von der erhaltenen Menge war ein besonders schöner Krystall für den Bestrahlungsversuch ausgesucht worden[1]).

Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß sich auch ein Radium-Bariumazid mit mehreren Prozenten Radiumazid-Gehalt würde darstellen lassen[2]).

Zunächst wurde das oben erwähnte ca. 2.5-prozentige Radium-Bariumbromid einige Male umkrystallisiert, wodurch etwa 1 mg (28.5 Skalenteile auf der Mikrowage) eines bedeutend stärker aktiven Bromides gewonnen wurde, das nach der Methode von Eve[3]) vermittels der γ-Strahlung des Radium *C* im Gleichgewicht bestimmt, etwa 9 % Radiumbromid enthielt. Dieses Präparat wurde in Wasser aufgelöst und aus der Lösung vermittels Ammoniumcarbonat in gelinder Wärme das Carbonat gefällt. Der geringe Niederschlag wurde auf der von F. Emich und J. Donau[4]) beschriebenen Mikrofiltrier-Vorrichtung tropfenweise abfiltriert, ausgewaschen und noch feucht in der gerade ausreichenden Menge verdunnter, reiner, wäßriger Stickstoffwasserstoffsäure aufgelöst. Die Lösung wurde tropfenweise in einem Wäge-Schälchen der Mikrowage im Vakuum über Schwefelsäure und Kali bei Zimmertemperatur eindunsten gelassen, wobei etwa 0.6 mg (= 18.6 Skalenteile auf der Mikrowage) einer weißen krystallisierten Masse des Azides hinterblieb, die im Verlaufe von 8 Tagen weder ihr Gewicht noch ihre Aktivität im Vakuum über Schwefelsäure änderte.

[1]) Ich kann natürlich auf Grund dieses Versuches nicht behaupten, daß Radiumstrahlen überhaupt nicht zersetzend auf Bariumazid einwirken. Es erscheint mir aber wenig wahrscheinlich, daß stärkere Präparate sich wesentlich anders verhalten als das von mir angewandte, recht schwache Präparat, weil das Bariumsalz seinen Azidgehalt fast völlig bewahrt hat während der doch recht langen Bestrahlungsdauer. Nur Versuche mit stärkeren Präparaten können diese Frage definitiv entscheiden.

[2]) Ob höher prozentige Radiumazide als die von mir dargestellten etwa 8—10-prozentigen ebenfalls beständig sind, muß ein Versuch mit reinerem Ausgangsmaterial entscheiden. Aus der von W. Ramsay und O. Brill (Mitteilungen der Radiumkommission der Kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien. [IV] **117**, Abt. 2a. Juli 1908) beobachteten hydrolytischen Selbstzersetzung des reinen Radiumbromides erscheint eine Beständigkeit bei Gegenwart von Wasser wenig wahrscheinlich. Sicher spielt der Wassergehalt hierbei eine wesentliche Rolle.

[3]) loc. cit.

[4]) Monatsh. f. Chem. **30**, 745 [1909].

Für diese und auch die sonstigen Aktivitätsbestimmungen wurde das Salz in eine Schachtel aus Blei gebracht, wie sie Fig. 2 zeigt, deren Dimensionen so gewählt waren, daß das Präparat allseitig von etwa 1 cm Blei umgeben war. Dadurch gelangt nur die γ-Strahlung des Radium C zur Messung. Nach jeweiliger Beschickung der Bleischachtel wurde ein um die äußere Fuge gelegter Bleidraht mit einer kleinen Stichflamme an die Schachtel angeschmolzen, so daß ein vollständig hermetischer Verschluß erzielt wurde.

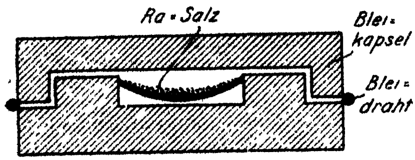


Fig. 2.

Die so beschickte Kapsel kam in eine kleine Rutherfordsche[1]) Ionisierungskammer, die ihrerseits in der üblichen Weise mit einem empfindlichen Wulfschen[2]) Quarzfaden-Elektrometer verbunden wurde, zur Messung des unter der Einwirkung der γ-Strahlung des Radiums C zustande kommenden Sättigungsstromes.

Die im Verlaufe von einer Woche gemessenen Sättigungsstromstärken betrugen:

$$2.1 \times 10^{-10},\ 2.0 \times 10^{-10},\ 1.9 \times 10^{-10},\ 2.1 \times 10^{-10},$$
$$2.1 \times 10^{-10},\ 2.1 \times 10^{-10},\ 1.9 \times 10^{-10}\ \text{Amp.}$$

Die Gewichte der im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz in Skalenteilen der Mikrowage betrugen während einer Woche:

18.7, 18.7, 18.4, 18.9, 18.4, 18.4 Skalenteile.

Die Substanz wurde nun möglichst vollständig in eine einseitig offene enge Glascapillare (Schmelzpunktröhrchen) gebracht, zunächst darin im Vakuum über Schwefelsäure und Kali längere Zeit getrocknet und nun in einem kleinen, eigens für diesen Zweck konstruierten Sandbade ganz allmählich auf 180—250° erhitzt und während einiger Stunden auf dieser Temperatur gelassen. Dabei befindet sich das Schmelzpunktröhrchen in einem weiteren Glasrohr, das vor und während des Erhitzens mit der Quecksilberpumpe evakuiert wurde. Dabei schied sich im Verlaufe einiger Stunden ein glänzender Metallspiegel ab. Der Metallspiegel wurde an beiden Seiten vor der Stichflamme abgeschmolzen und in den vorhin beschriebenen Bleiapparat

---

[1]) E. Rutherford, Die Radioaktivität. (Deutsche Ausgabe [1907], S. 100, Fig. 17).

[2]) Physikal. Ztschr. 8, 246, 527, 780 [1907]; 10, 251 [1909].

gebracht. Die im Verlaufe mehrerer Tage gemessenen Sättigungsstromstärken betrugen:

1.5×10^{-10}, 1.4×10^{-10}, 1.6×10^{-10}, 1.5×10^{-10}, $1.4 \times {}^{-10}$ Amp.

Es war also der größte Teil des Radiums (etwa 73 %) mit dem Barium gemischt in den metallischen Zustand übergegangen, und bewahrte auch in diesem seine radioaktiven Eigenschaften.

Nun wurde das Röhrchen vorsichtig in einem Achatmörser zerdrückt und die Scherben zuerst mit wenig Wasser und dann mit etwas verdünnter Salzsäure extrahiert, die gesammelten Extrakte in einem kleinen Schälchen vorsichtig eingedunstet und nun die rückständige Chloridmasse abermals in dem Kondensator gemessen. Die gemessenen Sättigungsströme betrugen:

1.3×10^{-10}, 1.4×10^{-10}, 1.4×10^{-10}, 1.4×10^{-10} Amp.

Durch diese Versuche scheint mir der experimentelle Nachweis erbracht zu sein, daß auch das elementare Radium ohne Einbuße seiner radioaktiven Eigenschaften als vollkommenes Analogon des metallischen Bariums existenzfähig ist.

Für die Fachgenossen, die im Besitze größerer Mengen reinen Radiumsalzes diese Versuche zur Herstellung reinen, bariumfreien, metallischen Radiums wiederholen wollen, will ich noch erwähnen, daß die Zersetzung des Azides in der Wärme nur dann ohne Zerspritzung und unter Abscheidung eines Metallspiegels verläuft, wenn man für langsames und lange andauerndes Erwärmen und vor allen Dingen für völligen Ausschluß von jeglichen Spuren von Feuchtigkeit Sorge trägt. Sonst bilden sich unter Verspritzen schwarze, nicht metallisch aussehende Produkte, die offenbar Nitrid enthalten, denn sie riechen beim Übergießen mit Wasser nach Ammoniak. Die lufttrocknen Azide selbst muß man aus demselben Grunde vor der Verwendung im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Die Nitridbildung, die offenbar beim Radium ausgesprochener ist, als beim Barium, läßt sich nur bei Anwendung großer Sorgfalt vermeiden.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.

421. Yuji Shibata: Über die Synthese des Tetramethylen-hexacarbonsäure-äthylesters.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Unter den Tetramethylencarbonsäuren, von denen mehrere schon von W. H. Perkin jun.[1]) synthetisiert worden sind, ist die 1.2.3.4-Tetracarbonsäure, welche, theoretisch betrachtet, in vier stereoisomeren Formen auftreten müßte, bis jetzt noch unbekannt.

Um der genannten Verbindung auf synthetischem Wege näher zu kommen, habe ich zunächst die Darstellung von Tetramethylen-1.1.2.2.3.4-hexacarbonsäureäthylester ausgeführt und zwar durch Kondensation von Dibrom-bernsteinsäureäthylester mit Dinatrium-äthantetracarbonsäureäthylester,

$$\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)_2C.Na \\ (CO_2C_2H_5)_2C.Na\end{matrix} + \begin{matrix}Br.CH.CO_2C_2H_5 \\ Br.CH.CO_2C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CO_2C_2H_5)_2C—CH.CO_2C_2H_5 \\ (CO_2C_2H_5)_2C—CH.CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Es wurde ferner derselbe Kondensationsversuch mit Isodibrombernsteinsäureäthylester wiederholt, mit dem Zweck, eine mit dem obigen Hexacarbonsäureester stereomere Verbindung zu gewinnen. Dabei glaubte ich anfänglich nach der geläufigen Ansicht, daß Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure dasselbe Isomerieverhältnis, wie Wein- und Mesoweinsäure darbieten. Ich habe mich jedoch in meiner Erwartung getäuscht, denn das Kondensationsprodukt hat sich in diesem letzteren Versuch als völlig identisch mit dem zuerst gewonnenen erwiesen.

Kondensation von Dibrom-bernsteinsäure-äthylester mit Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureäthylester.

Der Hals eines großen Rundkolbens von ca. 2 l Inhalt wird mit zwei weiten, schräg aufwärts gerichteten Seitenröhren versehen, von denen jede einen Rückflußkühler resp. Tropftrichter trägt. Es wird ferner eine Rührvorrichtung mit Quecksilberventil an der Mündung des Kolbens angebracht.

---

[1]) Monocarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 8 [1887]; 1.1-Dicarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **51**, 12 [1887]; 1.2-Dicarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 572 [1894]; 1.3-Dicarbonsäure: Markownikow und Krestownikow, Ann. d. Chem. **208**, 333 [1881]; 1.1.2.2-Tetracarbonsäure: Perkin, Journ. Chem. Soc. **65**, 572 [1894]; 1.1.3.3-Tetracarbonsäure: Perkin und Haworth, Journ. Chem. Soc. **73**, 330 [1898].

2 Atomgewichte metallischen Natriums wurden nun in diesem Kolben in möglichst geringen Mengen absoluten Alkohols aufgelöst, nötigenfalls unter Erwärmung auf dem Wasserbad, und noch warm mit dem etwa fünffachen Volumen absoluten Äthers übergossen. In diese Flüssigkeit wurde eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthan-tetracarbonsäureester, der nach der Bischoffschen[1] Methode dargestellt worden war, allmählich eingetragen.

Beim kräftigen Umrühren der Lösung entstand sofort eine starke Trübung, und beim Stehen schied sich eine bedeutende Menge von Dinatrium-äthantetracarbonsäureäthylester als feines, weißes Pulver ab.

0.3531 g Sbst.: 0.1304 g Na_2SO_4.

$Na_2C_{14}H_{20}O_8$. Ber. Na 12.53. Gef. Na 11.97.

Es wurde nun in den Kolben, unter Eiskühlung, eine absolut-ätherische Lösung von 1 Mol. Dibrom-bernsteinsäureäthylester, der nach der Gorodetzkyschen[2] Methode bereitet worden war, aus dem Tropftrichter hineingetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch weiter ein paar Stunden stark gerührt. Im Verlauf dieser Operation färbt sich die ätherische Lösung ziemlich stark gelb.

Nach dem Stehen über Nacht gab man Wasser in den Kolben hinein, um das Natriumbromid, welches sich beim Kondensationsprozeß gebildet hatte, völlig aufzulösen.

Die gelbe Ätherschicht wurde nun abgehoben und mit reinem Wasser mehrmals ausgeschüttelt, bis die ätherische Schicht farblos erschien und das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte. Die ätherische Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende ölige Substanz erstarrte im Vakuum über Schwefelsäure allmählich krystallinisch. Diese Masse wurde mit der Pumpe scharf abgesaugt und von anhaftendem Öl möglichst vollständig befreit. Sie wurde dann in heißem Alkohol gelöst und langsam abgekühlt. Hierbei erhielt ich ein Gemisch von zweierlei verschiedenen Krystallen — tafel- und nadelförmigen —, welche so groß waren, daß man sie mit Hilfe einer Pinzette sehr leicht von einander trennen konnte. Die kleineren Krystallfragmente, welche sich nicht mehr so herauslesen lassen, kann man nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisieren und den besagten mechanischen Trennungsprozeß beliebig oft wiederholen[3]).

[1]) C. A. Bischoff, diese Berichte **17**, 2781 [1884].

[2]) Gorodetzky, diese Berichte **21**, 1731 [1888].

[3]) Da diese beiden Krystalle, wie man bald sieht, in ihren Schmelzpunkten und Löslichkeitsverhältnissen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln einander sehr nahe stehen, so dürfte die gewöhnliche Trennungsmethode — fraktionierte Umkrystallisation — ohne große Mühe und Verlust an Substanzen kaum zum Ziel führen.

Die so isolierten Krystalle wurden weiter durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Die nadelförmigen Krystalle vom Schmp. 76° waren unveränderter Äthan-tetracarbonsäureäthylester, den man leicht durch die Mischprobe identifizieren konnte.

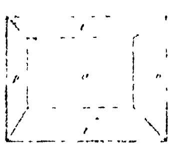
Die tafelförmigen Krystalle schmelzen bei 80° und sind leicht in Benzol und Chloroform, aber schwer in kaltem Alkohol und Äther löslich. Die Analyse der Verbindung ergab, daß, wie erwartet, Tetramethylen-hexacarbonsäure-äthylester vorliegt.

0.1802 g Sbst.: 0.3588 g CO_2, 0.1080 g H_2O.

$C_{22}H_{32}O_{12}$. Ber. C 54.06, H 6.62.

Gef. » 54.30, » 6.66.

Die Ausbeute beträgt höchstens 30—35% der Theorie. Die krystallographische Untersuchung des Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylesters zeigte, daß er zum monoklinen System gehört.



Die Winkelmessung ergab:

c ∧ a 48° 28'; a ∧ r 67° 46'; c ∧ r 63° 46'; a ∧ p 67° 14'.

Hieraus berechnet:

Achsen a:b:c = 1.565:1:1.542, β — 131° 32'.

Also:

a = ∞P∞; c = 0P; p = ∞P2; r = P∞.

Die Krystalle sind stets tafelförmig mit gut entwickelter Fläche a, welche öfters quer gestreift ist; Härte 1; Bruch uneben; keine deutliche Spaltung in irgend einer Richtung.

Das im obigen Kondensationsvorgang nebenbei gebildete Öl wurde unter 15 mm Druck fraktioniert. Zuerst ging bei 125—145° eine geringe Menge Destillat über. Dann stieg das Thermometer rasch auf ca. 180°, und das Destillat erstarrte bald zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Alle Eigenschaften dieser Substanz — Schmp. (57°), Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse — zeigten, daß sie der Dicarbin-tetracarbonsäure-äthylester, $(CO_2C_2H_5)_2C:C(CO_2C_2H_5)_2$, ist, welcher früher von Bischoff[1]) erhalten worden war. Die Identität wurde weiter durch Zusammenschmelzen mit dem synthetisch gewonnenen Präparat bestätigt.

Die Kondensation von Dibrom-bernsteinsäureester mit Dinatriumäthan-tetracarbonsäureester scheint bei höherer Temperatur nicht stattzufinden. Ich habe die Versuche in einem Einschlußrohr bei 120—130° und im offenen Gefäß auf dem Wasserbad ausgeführt, aber in beiden Fällen fast ohne Erfolg.

---

[1]) Bischoff, diese Berichte **17**, 2781 [1884].

Kondensation von Iso-dibrombernsteinsäure-äthylester mit Dinatrium-äthan-tetracarbonsäureäthylester.

Isodibrombernsteinsäure wurde nach der Methode von Michael[1]) durch Addition von Brom zu Maleinsäureanhydrid in Chloroformlösung dargestellt. Der Ester dieser Säure, der eine ölige Substanz ist, erwies sich als sehr unbeständig, so daß er nicht ohne weitgehende Zersetzung rektifiziert werden konnte.

Die Kondensation wurde in genau derselben Weise wie beim vorigen Versuch ausgeführt. Auch in diesem Falle erhielt ich ein Krystallgemisch von zwei verschiedenen Formen, welches sich nach genauerer Untersuchung als wiederum aus Äthan-tetracarbonsäureäthylester und Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylester vom Schmp. 80° bestehend erwies.

Die Ausbeute beträgt etwa 30% der Theorie.

Hierbei ist ein Zweifel über etwaige Verunreinigung der nach Michael dargestellten Isodibrombernsteinsäure mit Dibrombernsteinsäure völlig ausgeschlossen, weil Fumarsäure, wenn sie auch möglicherweise im angewandten Maleinsäureanhydrid vorkommen könnte, doch bei gewöhnlicher Temperatur Brom nicht addieren würde.

Ferner habe ich mich mit der Verseifung des Tetramethylen-hexacarbonsäureäthylesters mit alkalischen Verseifungsmitteln beschäftigt. Hierbei erwies sich der Ester als sehr unbeständig gegen Alkali, indem er sich schon bei 0° weitgehend und rätselhaft zersetzte. Deshalb ist das Resultat der Verseifung bis jetzt noch nicht aufgeklärt.

422. Paul Rabe und Julius Hallensleben: Über die Bildung eines Äthylenoxydes aus der quartären Base des Phenyl-methyl-oxäthylamins.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In diesen »Berichten«[2]) haben wir gelegentlich der vergleichenden Untersuchung von 1.2-Hydraminen eine bemerkenswerte Umkehrung der Addition von Basen an Äthylenoxyde beschrieben. Die *Ammoniumbase des Diphenyl-oxäthylamins* zerfällt nämlich beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung im Sinne der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ C_6H_5.\dot{C}H.N(CH_3)_3.OH \end{matrix} = N(CH_3)_3 + H_2O + \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ C_6H_5.\dot{C}H \end{matrix}\!\!>\!O$$

unter Bildung von symmetrischem *Diphenyl-äthylenoxyd*.

---

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 292 [1895].

[2]) Diese Berichte **43**, 884 [1910].

Diese Reaktion haben später H. Emde und E. Runne[1]) anders deuten zu müssen geglaubt. Sie hatten aus der analog gebauten *Ammoniumbase des Phenyl-methyl-oxäthylamins* ein Glykol, das *Phenyl-methyl-glykol*,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.OH \\ CH_3.CH.N(CH_3)_3OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH.OH \\ CH_3.CH.OH \end{matrix},$$

erhalten und nahmen auf Grund ihrer Beobachtung an, daß bei der Spaltung unserer Ammoniumbase primär ebenfalls ein Glykol entstehen und daß aus ihm erst sekundär durch Austritt von Wasser das Diphenyl-äthylenoxyd hervorgehen sollte.

Eine Wiederholung ihres Versuches lehrt aber, daß sich auch aus ihrer Ammoniumbase zunächst das *Phenyl-methyl-äthylenoxyd*, $C_6H_5.\overset{\frown O \frown}{CH - CH}.CH_3$, bildet. Demnach haben nicht wir, sondern die HHrn. Emde und Runne ein Reaktionsprodukt übersehen.

1-Phenyl-2-methyl-äthylenoxyd.

15 g des von Emde und Runne gewonnenen Jodmethylates aus Phenyl-methyl-oxäthylamin wurden mit 50 ccm Wasser und überschüssigem Silberoxyd (aus 12 g Silbernitrat) entjodet. Die so erhaltene Lösung der freien Ammoniumbase trübte sich beim Erhitzen plötzlich und gab, in der von uns früher geschilderten Weise weiter behandelt, neben Trimethylamin das durch Wasserdampf-Destillation leicht abtrennbare Äthylenoxyd. Ausbeute 2.5 g oder 40 % der Theorie[2]). Durch Destillation bei gewöhnlichem Druck erhält man ein analysenreines Präparat.

0.2049 g Sbst.: 0.6025 g CO_2, 0.1398 g H_2O.

$C_9H_{10}O$. Ber. C 80.60, H 7.46.

Gef. » 80.20, » 7.63.

Das Oxyd ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 200° bei 752 mm Druck, spezifisch schwerer als Wasser, riecht charakteristisch, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und löst sich schwer in Wasser.

Die weitere Untersuchung auch dieses Äthylenoxydes behalten wir uns ausdrücklich vor.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 1727 [1910].

[2]) Ohne Zweifel wird sich die Ausbeute durch geringe Abänderung der Versuchsbedingungen, wohl besonders durch Verkürzen der Erhitzungsdauer, noch beträchtlich vermehren lassen. Außerdem isolierten wir noch das β-Phenyl-methyl-glykol vom Schmp. 92—93°. Wir müssen es vorläufig unentschieden lassen, ob dieses Glykol indirekt oder direkt aus der Ammoniumbase entstanden war.

Experimenteller Teil.

I. Ammoniumperchlorate.

Die methylierten und äthylierten Ammoniumperchlorate,

$NRH_3.O_4Cl$, $NR_2H_2.O_4Cl$, $NR_3H.O_4Cl$,

sind gleich dem Ammoniumperchlorat selbst in Wasser leicht löslich.

Das Trimethyl-ammoniumperchlorat, $(CH_3)_3NH.O_4Cl$ (ber. Cl 22.23, gef. Cl 22.41) bildet doppeltbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von paralleler Auslöschungsrichtung. Bei 17° lösen sich in 100 ccm Wasser mehr als 20 g des Salzes.

Sehr leicht löslich mit saurer Reaktion ist das Perchlorat vom Trimethylaminoxyd, $(CH_3)_3NO, HO_4Cl$, das in leicht zerfließenden, doppeltbrechenden, würfelähnlichen Kryställchen beim Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure entsteht und, im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, dieser Formel entspricht.

0.1419 g Sbst. (nach Dumas): 0.0106 g N. — 0.2666 g Sbst. (nach Schmelzen mit Soda): 0.2270 g AgCl.

$(CH_3)_3NO.HO_4Cl$.	Ber.	N 7.95,	Cl 20.26.
	Gef.	» 7.46,	» 21.08.

Verpufft beim Erhitzen oder beim Schlag mit dem Hammer.

Äthylendiamin-perchlorat, $C_2H_4N_2H_4, 2HO_4Cl$ (ber. Cl 27.30, gef. 26.82), bildet derbe Prismen, die parallel der Länge auslöschen und sich bei 17° in etwa dem gleichen Gewicht Wasser lösen. Auch das Trimethylendiamin-perchlorat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Tetramethyl-ammoniumperchlorat bildet nach Groth tetragonale pseudokubische Krystalle. Wir fanden die Löslichkeit auf 100 Tle. Wasser bei 12° = 0.341, bei 19° = 1.008, bei 25° = 1.554 g Perchlorat. Zersetzung beginnt oberhalb 300°.

Tetraäthylammoniumperchlorat, $(C_2H_5)_4NO_4Cl$ (ber. Cl 15.64, gef. Cl 15.42), dem vorigen ähnlich, zerfällt oberhalb 300°. Löslichkeit auf 100 Tle. Wasser bei 17° = 2.392 g.

Äthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat, $(C_2H_5)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. Cl 18.91, gef. Cl 18.72), bildet lange, rechtwinklig verwachsene Prismen, die parallel zur Länge auslöschen und gegen 300° zerfallen; 100 Tle. Wasser lösen bei 17° = 11.06 g, bei 20° = 11.97 g.

Bromäthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat, $(C_2H_4Br)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. ClO_4 37.32, gef. ClO_4 36.82), bildet fast rechteckige Tafeln von sehr lebhaften Polarisationsfarben, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen; 100 Tle. Wasser lösen bei 19° = 3.59 g.

Cholin-perchlorat = Oxyäthyl-trimethyl-ammoniumperchlorat, $(C_2H_4.OH)(CH_3)_3NO_4Cl$, aus absolutem Alkohol umkrystal-

lisiert, sonst wasserhaltig, glänzende, fast rechteckige Platten, Auslöschung parallel den Diagonalen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° = 0.89 g. Entfärbt Permanganatlösung nicht.

Neurin-perchlorat = Vinyl-trimethyl-ammoniumperchlorat $(C_2H_3)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. ClO_4H 54.17, gef. 54.20, 54.37), bildet sehr charakteristische knochenförmige, kurzprismatische Krystalle, kaum doppeltbrechend, meist wirbel- bis skelettartig an einander gewachsen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° = 5.764 g. Entfärbt Permanganatlösung sofort, wird von 30-prozentigem Hydroperoxyd gelöst und beim Einengen im Vakuum unverändert abgeschieden.

Betain-perchlorat = Trimethyl-glycinperchlorat, $(C_2H_3O_2)(CH_3)_3NO_4Cl$ (ber. ClO_4H 46.21, gef. ClO_4H 46.61), doppeltbrechende Platten, 100 ccm Lösung bei 19° = 17.73 g.

Bis auf das Betainperchlorat, in dem die Carboxylgruppe ihren Einfluß geltend macht, sind demnach die Perchlorate der quaternären Ammoniumbasen im Vergleich mit den nur teilweise alkylierten Salzen in Wasser wenig löslich.

Das Diphenyl-jodoniumperchlorat, lange, kugelig verfilzte, farblose, doppeltbrechende Nadeln, schließt sich den quaternären Ammoniumperchloraten an. 100 Tle. Wasser lösen bei 19.6° 0.624 g.

Die quaternäre Ammoniumgruppe $>N(CH_3)_2X$, enthalten Malachitgün, Krystallviolett und Methylenblau. Ihre Perchlorate sind in Wasser so schwer löslich, daß nur auf colorimetrischem Wege eine annähernde Bestimmung ausgeführt werden konnte. Danach lösen 100 ccm Wasser von 15° ca. 0.007 g Malachitgrünperchlorat, 0.00014 g Krystallviolettperchlorat, 0.0007 g Methylenblauperchlorat. Durch freie Überchlorsäure wird die Löslichkeit noch weiter herabgedrückt.

Die Salzgruppe des Fuchsins, $NH_2.X$, enthält zwar noch Wasserstoff, entspricht aber, nach der Stärke der daraus hervorgehenden Base zu urteilen, den Salzen quaternärer Ammoniumbasen und nicht den Ammoniaksalzen. So ist auch das Fuchsin-perchlorat in Wasser schwer löslich: 100 ccm Wasser von 15° lösen ca. 0.28 g.

Dagegen sind die Perchlorate von Leukofuchsin, Leukomethylviolett und Leukomethylenblau leicht löslich.

Das Fuchsin-tetraperchlorat entsteht aus dem Monoperchlorat unter einer Mischung von 60-proz. Überchlorsäure und Äther als dunkelorange- bis kupferfarbenes Krystallpulver, das im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert wurde.

0.1485 Sbst. (nach Dumas): 0.0091 g N. — 0.2071 g Sbst. (nach der Sodaschmelze): 0.1691 g AgCl.

$C_{19}H_{17}N_3, 4ClO_4H$. Ber. N 6.10, Cl 20.64.

Gef. » 6.14, » 20.22.

Zersetzung erfolgt erst gegen 300°. Wasser spaltet in freie Überchlorsäure und das Monoperchlorat.

Die quaternäre Diazoniumgruppe, $\overset{N:N}{\underset{X}{\cdot}}$, bildet, wie schon früher[1]) mitgeteilt wurde, ausgezeichnet krystallisierte, schwer lösliche Perchlorate. Neuerdings wurde gefunden, daß *p*-Phenylendiamin, Dimethyl-*p*-phenylendiamin, *p*-Amidoacetanilid, *m*-Phenylendiamin gleichfalls schwer lösliche Diazoniumperchlorate liefern, während von *o*-Phenylendiamin, *o*- und *p*-Amidophenol keine Krystalle erhalten wurden. Z. B. fallen aus einer eiskalten Lösung von 0.5 g *p*-Phenylendiaminchlorhydrat und 7 ccm 20-proz. Überchlorsäure in 25 ccm Wasser auf Zusatz von 0.5 g Natriumnitrit alsbald lange, blaßgelbe, doppeltbrechende Nadeln in fast quantitativer Ausbeute nieder. An Explosivkraft übertrifft dieses Disdiazoniumperchlorat alle uns bekannten Stoffe.

Alkaloid-Perchlorate.

Sehr bedeutende Unterschiede in der Löslichkeit zeigen die Perchlorate der Alkaloide, doch ist es bei der komplizierten und zum Teil nur unvollkommen bekannten Konstitution dieser Stoffe vorerst nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen Struktur und Löslichkeit aufzufinden.

Nicht gefällt werden aus essigsaurer Lösung durch überschüssige 20-proz. Überchlorsäure: Chinin, Chinidin, Kairin, Thallin, Nicotin, Piperidin, Piperazin, Solanin.

Gefällt werden: Cinchonin, Strychnin, Brucin, Morphin, Cocain, Antipyrin.

Cinchonin-perchlorat, $Ci, 2ClO_4H$, schräg abgeschnittene Prismen, bleibt bei 12° in Gegenwart von 6 % freier Überchlorsäure nur zu 0.3 g auf 100 g Wasser gelöst.

Strychnin-perchlorat, $St, 1ClO_4H$, lange Nadeln, fällt bei 5° in Gegenwart von 2 % freier Überchlorsäure fast vollkommen aus und löst sich auch in reinem Wasser von 15° pro 100 ccm nur zu ca. 0.22 g.

Brucin-perchlorat, $Br, 1ClO_4H$, Platten von rhombischem Umriß, bleibt bei 18° auf 100 ccm 2-proz. Überchlorsäure nur zu ca. 0.15 g gelöst.

Morphin-perchlorat, $M, 1ClO_4H$, seidenglänzende Nadeln, löst sich bei 15° in 100 ccm 4-proz. Überchlorsäure zu ca. 0.44 g.

[1]) Diese Berichte **39**, 3146 [1906].

Cocain-perchlorat, Co, 1 ClO_4H, lange Nadeln, löst sich bei + 6° in 100 ccm 8-proz. Überchlorsäure zu ca. 0.26 g.

Obwohl diese Bestimmungen nur annähernd genau sind, zeigen sie doch, daß die Überchlorsäure sich zur Abscheidung der genannten Alkaloide vorzüglich eignet.

II. Oxonium-perchlorate.

Zu den früher[1]) beschriebenen Oxonium-perchloraten sind nachzutragen:

Anisaldehyd-perchlorat krystallisiert aus der ätherischen Lösung von 3 ccm Anisaldehyd und 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure nach längerem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd in fast farblosen Prismen oder Platten von rhombischem Umriß, die an der Luft fast augenblicklich zerfließen und der Zusammensetzung 2 Anisaldehyd, 1 ClO_4H entsprechen.

Ber. Cl 9.53. Gef. Cl 10.01.

Chrysochinon-perchlorat aus der Lösung von Chrysochinon in Tetrachloräthan mittels 70-proz. Überchlorsäure im Vakuum abgeschieden, bildet dunkelviolett gefärbte Prismen, die bei ca. 190° verpuffen.

0.1940 g Sbst.: 0.4314 g CO_2, 0.0608 g H_2O. — 0.1942 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 5.4 ccm $^1/_{10}$-n. Kalilauge.

$C_{18}H_{10}O_2.ClO_4H$. Ber. C 60.33, H 3.07, Cl 9.91.
Gef. » 60.65, » 3.51, » 9.87.

Wasser spaltet sofort in freie Überchlorsäure und reines Chrysochinon vom Schmp. 237°.

Vom Anthrachinon und vom Anthranol konnte kein Perchlorat erhalten werden.

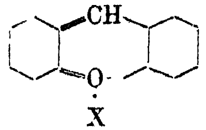
Benzhydrol gibt mit Überchlorsäure von 70 % sofort einen rötlichgelben Krystallbrei. Wir konnten aber dieses Perchlorat, das vermutlich dem Triphenylcarbinol-perchlorat entspricht, nicht isolieren, sondern erhielten nur den Benzhydroläther, $(C_{13}H_{11})_2O$, der durch Schmp. 109° und Analyse identifiziert wurde.

Phenyläther und Diphenylenoxyd verbinden sich nicht mit 70-proz. Überchlorsäure; fügt man aber zu den Mischungen unter Tetrachlorkohlenstoff Brom und engt dann im Vakuum ein, so krystallisieren die bromierten Äther mit einem Gehalt an Überchlorsäure aus, der annähernd den Formeln $(C_{12}H_6Br_2O)_3$, 1 ClO_4H bezw. $(C_{12}H_8Br_2O)_2$, 1 ClO_4H entspricht.

Durch Wasser werden die Krystalle gespalten, ohne daß Brom oder Bromwasserstoff frei wird.

[1]) Diese Berichte **42**, 4856 [1909]; **43**, 178, 183 [1910].

Vom **Xanthydrol** als Pseudobase leiten sich nach A. **Werner**[1]) die Xanthoxoniumsalze,

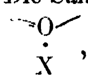


ab, die aber nur in Form ihrer Doppelsalze mit Eisenchlorid, Platinchlorwasserstoffsäure und Quecksilberchlorid abgeschieden werden konnten. Als einfaches, gut krystallisiertes Salz erhielten wir das **Xanthoxoniumperchlorat** aus der ätherischen Lösung von 2 g Xanthydrol und 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure in Form von intensiv citronengelben Kryställchen, die gegen 235° sich zersetzen und in Tetrachloräthan mit gelber Farbe löslich sind.

0.2290 g Sbst.: 0.4671 g CO_2, 0.0704 g H_2O. — 0.3324 g Sbst., mit $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge titriert, verbrauchen 12.0 ccm.

$C_{13}H_9O.ClO_4$. Ber. C 55.61, H 3.21, Cl 12.67.

Gef. » 55.62, » 3.44, » 12.60.

Zwar erfolgt durch Wasser schließlich vollkommene Hydrolyse unter Abscheidung von reinem Xanthydrol, Schmp. 125°, aber gegen Luftfeuchtigkeit ist das Xanthoxoniumperchlorat ungleich beständiger, als das von K. A **Hofmann** und A. **Metzler** früher[2]) beschriebene hellgelbe Xanthonperchlorat. Die Salzgruppe des Xanthoxoniums mit tertiär gebundenem Sauerstoff,  , ist also beständiger als die des sekundär gebundenen Sauerstoffs im Xanthonsalz. Die Affinität zum Wasser nimmt demnach wie bei den Ammoniumperchloraten so auch bei den Oxoniumperchloraten ab, wenn der Säurewasserstoff unter Wasserabspaltung austritt.

Das interessanteste Beispiel hierfür hat kürzlich[3]) A. v. **Baeyer** aufgefunden. Das Perchlorat des Dimethyl-*p*-methoxy-pyroxoniums mit der Gruppe O.ClO$_4$ fällt in Gegenwart von wäßriger, 20-proz. Überchlorsäure sofort als Krystallbrei nieder, läßt sich unzersetzt aus heißem Holzgeist umkrystallisieren und reagiert mit Wasser zunächst neutral. Dagegen hat das **Dimethylpyron-perchlorat** eine so große Affinität zum Wasser, daß es von uns nicht krystallisiert, sondern nur als Sirup erhalten werden konnte.

---

[1]) Diese Berichte **34**, 3300 [1901].

[2]) Diese Berichte **43**, 178 [1910]. [3]) Diese Berichte **43**, 2341 [1910].

424. K. A. Hofmann: Zur Kenntnis der Zirkonerde und der Erbinerde aus Titanatmineral.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Über seltene Erden aus Euxenit und verwandten Mineralien habe ich in Gemeinschaft mit W. Prandtl[1]), O. Burger[2]), G. Bugge[3]) und H. Kirmreuther[4]) mehrfach Mitteilung gemacht.

Besonderes Interesse bot die von anderen Forschern bisher nur in mangelhafter Reinheit untersuchte Erbinerde wegen ihrer eminenten auswählenden Lichtabsorption und wegen der Fähigkeit, als festes Oxyd bei mäßiger Glühhitze ein völlig diskontinuierliches Emissionsspektrum zu liefern. Daneben wurde gefunden, daß in einem von Krantz als Euxenit von Brevig bezeichneten Mineral Zirkonerde vorkommt, der eine fremde Erde (Euxenerde genannt) anhaftet.

Nun führten die Untersuchungen von O. Hauser und F. Wirth[5]) zu dem Ergebnis, daß in typischen Euxeniten Zirkonerde nicht vorkommt, und daß Zirkonerde aus Wöhlerit, Uhligit, Eudialyt, Katapleit, Mosandrit und Zirkon keine analytisch verwandte neue Beimengung enthält.

Ich habe bei der Fortführung meiner früheren Arbeiten gefunden, daß die reinsten Stücke des von mir hauptsächlich verwendeten Minerales sich von typischem Euxenit durch einen sehr hohen Titangehalt unterscheiden und sich der Zusammensetzung nach einem Titanat $3\,TiO_2, 2\,RO$ nähern, und daß sie Zirkonerde enthalten, deren Bogenspektrum fremde Linien aufweist und deren Äquivalentgewicht auch bei sorgfältiger Reinigung mittels Hydroperoxydfällung über dem der Zirkonerde aus Zirkonsilicat liegt.

Die genaue Untersuchung der Erbinerde aus dem bezeichneten Mineral hat ergeben, daß durch Krystallisation des Acetylacetonates und des Ammoniumdoppeloxalates, sowie durch teilweise Zersetzung des Sulfates das Neo-Erbium von Hofmann und Burger[6]) nicht mehr wesentlich verändert wird, nur steigt das Atomgewicht von 167.43 auf 167.68, weil sich noch Spuren von Holmium und Dysprosium entfernen lassen.

[1]) Diese Berichte **34**, 1064 [1901]. [2]) Diese Berichte **41**, 308 [1908].
[3]) Diese Berichte **41**, 3783 [1908].
[4]) Ztschr. f. phys. Chem. **71**, 3, 312 [1910].
[5]) Diese Berichte **43**, 1807 [1910]. [6]) Diese Berichte **41**, 308 [1908].

Analyse des Minerals.

Durch sorgfältige Auslese des mir von Dr. Krantz in Bonn als Euxenit von Brevig zugesendeten Materials gelang es, Stücke zu gewinnen, die fast kieselsäurefrei waren: glänzend schwarz, mit braunem Strich, Brechungsindex höher als 1.7, nur wenige, sehr kleine dunkle Einschlüsse enthaltend, spez. Gewicht bei 20° = 4.98—5.01.

Als Mittel von zwei gut übereinstimmenden Analysen wurde gefunden: 2.80 % Glühverlust, 4.65 % Nb_2O_5, 45.74 % TiO_2, 36.17 % seltene Erden, 0.53 % SiO_2 [1]), 0.33 % PbO, 2.83 % ZrO_2, 2.06 % Fe_2O_3, 2.73 % U_3O_8, 1.60 % CaO.

Die seltenen Erden enthalten an gefärbten Elementen neben Didym namentlich Erbium und Holmium in beachtenswerter Menge. Das durchschnittliche Äquivalentgewicht der seltenen Erdmetalle wurde nach der Sulfatmethode = 41.15 gefunden.

Entsprechend dem geringen Urangehalt beträgt die Gesamtstrahlung nur $^1/_{32}$ von der der Pechblende.

Durch wiederholtes Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Mineral gänzlich aufgeschlossen, während nach Naumann-Zirkel Euxenit von Säuren nicht angegriffen wird und deshalb durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium aufgeschlossen werden muß.

Zur Identifizierung der Zirkonerde wurde das Kaliumdoppelfluorid dargestellt: ZrF_6K_2, farblose, glänzende, doppeltbrechende, zugespitzte Prismen mit 43.3 % Oxyd und 61 33 % Alkalisulfat statt berechnet 43.35 % Oxyd und 61.58 % Sulfat. An diesem Oxyd fand Eberhard das reine Zirkonspektrum. Außer durch Fluoridkrystallisation ließ sich das Zirkonium von dem in ziemlicher Menge begleitenden Scandium auch durch Fällung mit Natriumjodat trennen, wobei Scandium gelöst blieb.

Als nun die Mutterlaugen von der Fluoridkrystallisation durch wiederholtes Schmelzen des Oxydes mit Kaliumcarbonat, Auswaschen mit Wasser und Salzsäure von Eisen und Titan großenteils befreit wurden, hinterblieb ein weißes Oxyd, das die Phosphorsalzperle in der Oxydations- und in der Reduktionsflamme milchweiß trübte, ein spez. Gewicht von 6.3 und ein Äquivalentgewicht von 36.2 für das Oxyd zeigte. Im Bogenspektrum waren außer Zirkon- und einigen Titanlinien als unbekannte Linien wahrzunehmen:

4519.6 | 4322.65 | 3682.43 | 3662.29 | 3253.83 | 3194.30 | 3031.32.

Die Trennung vom Titan gelingt durch Fällung des bei 360° getrockneten Sulfates aus wäßriger Lösung mittels konzentriertem Hydro-

---

[1]) Der früher gefundene hohe Kieselsäuregehalt ist wahrscheinlich durch Beimengung von viel Yttrotitanit zu erklären.

peroxyd. Das titanfreie Material hatte das spezifische Gewicht bei $18^{0} = 6.628$ und für das bei 450° konstante Sulfat das Äquivalentgewicht des Oxydes = 34.46. Bei 575° entweicht Schwefelsäureanhydrid, und der Rückstand gibt an Wasser fast nur Zirkonsulfat ab. Die fremden Linien waren auch nach der Abtrennung des Titans neben den Zirkonlinien noch vorhanden; doch müßte, um deren Bedeutung sicher beurteilen zu können, ein Ausgangsmaterial gefunden werden, in dem die fragliche Substanz in erheblich größerer Menge vorkommt als in dem mir zu Gebote stehenden.

Dagegen bieten die durch Oxalsäurefällung abgeschiedenen Erden ein sehr günstiges Material für die Darstellung der gefärbten Yttererden.

Neo-Erbium.

Zur Reinigung wurde außer den früher[1]) erwähnten Methoden die Krystallisation des Ammoniumdoppeloxalates nach Auer von Welsbach benutzt, wobei sich Holmium und Dysprosium vor dem Erbium ausscheiden. In ähnlichem Sinne wirkt die fraktionierte Krystallisation des Acetylacetonates aus Alkohol.

Die Entfernung der mit dem Erbium in die Mutterlaugen ziehenden letzten Beimengungen an Thulium und Ytterbium gelingt auch bei sehr reinem Erbium noch durch Erhitzen des Sulfates auf 845° während 10 Stunden und Lösen in Wasser, wobei die schwächer basischen Teile zurückbleiben. Erhitzt man das gelöste Erbiumsulfat nach dem Eindampfen auf 950° während 30 Minuten, so bleibt Erbiumoxyd als wasserunlöslich größtenteils zurück, während stärker basische Erden als noch lösliche Sulfate sich mit Wasser auswaschen lassen.

Die nun folgenden Angaben beziehen sich auf ein Erbiummaterial, das auch bei wiederholter Anwendung der erwähnten Methoden im Spektrum und Äquivalentgewicht keine Differenzierung mehr erkennen ließ.

Zur Entfernung von Platin, Eisen, Calcium, Alkalien und sonstigen aus den Reagenzien und Geräten stammenden Beimengungen wird die Chloridlösung 48 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das Filtrat mit Ammoniak gefällt, das Hydroxyd in Salpetersäure gelöst und mit Oxalsäure das hell rosenrote Oxalat gefällt: stark doppeltbrechende, rosettenförmig gruppierte Krystallflitter. Dieses Oxalat entspricht nicht der bisher angegebenen Formel mit $9H_2O$, sondern der wasserreicheren $Er_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$, auch wenn man wochenlang an der Luft trocknet.

Ber. Oxyd 49.17. Gef. Oxyd 49.21, 49.06, 49.01.

[1]) Diese Berichte **41**, 308 [1910].

Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz hinterbleibt das Trihydrat.

1.0648 g Sbst. (nach dem Verglühen): 0.6254 g Oxyd. — 0.5246 g Sbst. (nach dem Verglühen): 0.3074 g Oxyd. — 0.7630 g Sbst.: 0.4486 g Oxyd. — 0.3926 g Sbst.: 0.1625 g CO_2, 0.0378 g H_2O.

$Er_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$.	Ber.	Er_2O_3 58.65,	C 11.02,	H 0.92.
	Gef.	» 58.72, 58.59, 58.79,	» 11.29,	» 1.07.

Wie schwach basisch das Erbiumoxyd ist, zeigt die Tatsache, daß bei längerem Erhitzen des Oxalates auf 575° fast reines Oxyd hinterbleibt: 0.5468 g Rückstand statt 0.5431 g Oxyd. Das Carbonat zerfällt also schon bei dieser Temperatur fast vollständig. Bei 845° entsteht das absolut reine Oxyd. Auch der Schwefelsäurerest wird durch Glühen (bei 1055°) gänzlich ausgetrieben, wie später gezeigt werden soll.

Das rein rosafarbene Oxyd wird durch Kathodenstrahlen, wie sie ein großer Funkeninduktor mit Wehnelt-Unterbrecher liefert, nicht zum Leuchten gebracht, sendet aber, in einer Spiritus- oder Gasflamme glühend, grünes, diskontinuierliches Licht aus. Hierüber wie über das im reflektierten Licht erscheinende linienreiche Absorptionsspektrum wurde von mir schon anderweitig[1]) berichtet.

Neuerdings hat sich gezeigt, daß das Reflexspektrum des Erbiumoxydes in Verdünnung mit anderen Oxyden ungeändert bleibt, wenn keine Bindung eintritt. Kommt solche zustande, so verschwinden die Linien, und an ihre Stelle treten unscharfe Absorptionsbänder.

Löst man z. B. Erbiumoxyd und Magnesiumoxyd entsprechend dem Atomverhältnis 1 : 24 in verdünnter Salpetersäure, dampft ein und glüht, so zeigt das hinterbleibende Oxydgemisch die Hauptlinien der grünen Gruppe der Lage nach ganz unverändert:

$$\lambda = 527.5,\ 526.3,\ 525.6,\ 523.7,\ 521.8,\ 520.4,\ 519.3.$$

Dasselbe gilt von mechanischen Mischungen aus Erbiumoxyd mit Magnesia, Zirkonerde, Tonerde, Titandioxyd, auch wenn die Durchmengung den äußersten Grad der Verteilung erreicht hat. Bei dem Mischungsverhältnis von 1 Er auf 245 Al sind außer den Oxydlinien im grünen auch noch die im roten Gebiet sichtbar.

Dagegen bieten die beim Glühen der gemischten Nitrate hinterbleibenden Verbindungen von Erbiumoxyd mit Zirkonerde, Tonerde, Titandioxyd ganz andere Absorptionsbilder.

Z. B. Erbium mit Zirkon als Oxyd im Atomverhältnis 1 : 1.07 verbunden: 664—646 starkes Band, 549—543 mäßig starkes Band, 529—517 starkes Band, 492—486 mäßig starkes Band.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 3783 [1908]; Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 312 [1910].

Bei dem Atomverhältnis 1 Er zu 4.3 Zr gewahrt man nur von 526—517 ein Absorptionsband.

Auch Erbiumtitanat und Erbiumaluminat zeigen nur das Band 524.6—517.5, wenn das saure Oxyd stark überwiegt. Kühlung mit flüssiger Luft bewirkt keine Linienauflösung der bandartigen Absorption im reflektierten Licht, nur wird dann auch noch das Band 661—646 sichtbar.

Der Lage nach stimmen diese Bänder mit den Liniengruppen überein, die das reine Oxyd oder das nur mechanisch gemengte Oxyd zeigt; nach dem Habitus gleichen sie den Absorptionen der gelösten Salze oder des Acetylacetonates. Dies bestätigt die früher[1]) von mir entwickelte Ansicht, daß bei Betätigung der Nebenvalenzen des Erbiumatoms gegen sauerstoffhaltige Moleküle die lichtabsorbierenden, gelockerten Valenzelektronen gebunden werden.

Rohes, viel Yttererden enthaltendes Oxyd zeigt die stärkeren Reflexlinien des reinen Erbiumoxydes nach Lage und Schärfe unverändert, woraus man schließen darf, daß diese Oxyde lediglich Gemische und nicht, wie man angenommen hat, Verbindungen der Erdoxyde sind.

Zur Äquivalentgewichtsbestimmung eignet sich die Synthese und die Analyse des bei 575° gewichtskonstanten Sulfates, wenn man während des Erhitzens, Erkaltens und Wägens den Zutritt von feuchter Luft ausschließt.

1.	0.3117 g	Oxyd	lieferten	0.5070 g	Sulfat	und	dieses	0.3117 g	Oxyd.
2.	0.4486 »	»	»	0.7296 »	»	»	»	0.44863 »	»
3.	0.3718 »	»	»	0.6048 »	»	»	»	0.3718 »	».

Daraus folgen für Er^{III} die Atomgewichte 167.67, 167.73, 167.64, wenn O = 16 und S = 32.07 angenommen werden.

Da 1, 2, 3 mit verschiedenen, aus der Ammonoxalat-Krystallisation gewonnenen Präparaten durchgeführt wurden, ist das Mittel R^{III} = **167.68** der durch die vorerwähnten Methoden erreichbare Endwert für die beim Erhitzen des Sulfates auf 845° löslich bleibenden Fraktionen. Spektralanalytisch war kein Ytterbium mehr nachzuweisen. Dagegen enthalten die bei 845° am leichtesten zersetzbaren und damit in Wasser unlöslich werdenden Anteile etwas Ytterbium und wohl auch Spuren von Thulium, jedoch so wenig, daß das Atomgewicht nicht wesentlich dadurch beeinflußt wird.

0.5431 g Oxyd lieferten 0.8830 g Sulfat und dieses 0.5432 g Oxyd daraus folgt für R^{III} = 167.88.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **71**, 312 [1910].

Wird das Sulfat des reinsten Erbiums bedeutend über 575° erhitzt, so tritt allmählich das basische Sulfat $Er_2O_3.SO_3$ auf, aber erst bei 845° erfolgt dieser Vorgang für analytische Zwecke hinreichend schnell[1]).

0.8830 g Sulfat blieben bei 575° während 34 Stunden konstant, wogen nach 18-stündigem Erhitzen auf 650° = 0.8816 g, nach 6-stündigem Erhitzen auf 750° = 0.8796 g, wurden bei 845° konstant = 0.6566 g, nahmen bei 950° wieder ab und wurden bei 1055° mit 0.5432 g als Oxyd konstant.

Der bei 845° beobachtete Haltepunkt entspricht dem basischen Sulfat $Er_2O_3.SO_3$ mit 17.24 % SO_3 berechnet, 17.27 % SO_3 gefunden. Zu demselben Resultat führte der Versuch mit dem völlig reinen Erbiumsulfat 2 der vorausgehenden Atomgewichtsbestimmung.

425. O. Lutz: Über eine eigenartige Reaktion der Maleinsäure.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die Rolle des Pyridins und Chinolins als Mittel, welche Halogenwasserstoff leicht abspalten, ist allbekannt. Hierbei entstehen meistens Körper ungesättigten Charakters, indem Halogen und Wasserstoff von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen abgetrennt werden. In anderen Fällen wird das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe entnommen, und es tritt gleichzeitig Substitution durch die erwähnten Basen ein, indem Körper von Betaincharakter entstehen, wie z. B. bei der Einwirkung von Pyridin auf Monochloressigsäure[2]).

Vor einiger Zeit[3]) zeigte ich, daß auch zweibasische, halogensubstituierte Säuren, wie z. B. die Halogenbernsteinsäuren, bei der Einwirkung von Pyridin Produkte von betainartigem Charakter bilden. So liefern Brom- oder Chlorbernsteinsäure und Pyridin in wäßriger oder alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen, denen ich nach ihrem Verhalten eine der nachfolgenden beiden Strukturformeln zuschreiben mußte:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_5H_5N.CH.COOH \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \dot{C}H_2.CO\dot{O} \end{array} \quad \text{oder} \quad \text{II.}\quad \begin{array}{l} \quad\quad\;\; O.CO \\ C_5H_5\dot{N}.\dot{C}H.CH_2.COOH \end{array}$$

[1]) cf. Brill, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 467.

[2]) Vongerichten, diese Berichte **15**, 1251 [1882].

[3]) Chem. Zentralbl. **1900**, II, 1011; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 1579 [1909].

Welche von den beiden Formeln den Vorzug verdient, konnte bisher nicht entschieden werden. Ich nannte diese Verbindungen Pyridinamino-bernsteinsäuren[1]). Sie drehen die Ebene des polarisierten Lichts, wenn von optisch-aktivem Material ausgegangen wird, bilden anscheinend nur einwertige Salze mit Basen und halten das Pyridin ziemlich fest; man kann sie ohne merkliche Zersetzung aus verdünnter Salzsäure und Alkohol umkrystallisieren.

Aus *l*-Brombernsteinsäure konnte derart eine in salzsaurer und alkalischer Lösung rechtsdrehende, aus *d*-Chlorbernsteinsäure unter gleichen Verhältnissen eine linksdrehende, aus *dl*-Brombernsteinsäure eine inaktive Verbindung dargestellt werden. Die folgende Tabelle gibt einige physikalische Konstanten dieser drei optisch-isomeren Säuren:

Tabelle 1.

	Schmp. (zers.) 0	D_4^{18}	Löslichkeit in 100 Tln. Wasser bei 18°	$[\alpha]_D$ in verdünnter Salzsäure; c = 5
d-Säure	190—191	1.435	1.67	+ 10.6°
l-Säure	190—191	1.435	1.64	+ 10.5°
dl-Säure	191—192	1.435	1.68	—

In der Tabelle 1 bedeutet D_4^{18} das spezifische Gewicht; die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert worden. $[\alpha]_D$ ist das spezifische Drehungsvermögen bei Natriumlicht: 1 g Säure wurde in Wasser unter Zusatz von 5 ccm 2-*n*. Salzsäure gelöst; die Lösung wurde zu 20 ccm aufgefüllt. Aus gleichen Mengen Rechts- und Linkssäure konnte ebenfalls die *dl*-Säure gewonnen werden. Diese Tatsache ist für die späteren Überlegungen von Wert.

Dubreuil[2]) führte die gleiche Einwirkung von Pyridin auf *dl*-Brombernsteinsäure unter anderen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen aus und meinte, zu wesentlich anderen Resultaten gelangt zu sein. Er erhielt sowohl in hochkonzentrierter, wäßriger, als auch alkoholischer, auf 30° erwärmter Lösung der *dl*-Brombernsteinsäure mit Pyridin eine Verbindung, welche er für saures fumarsaures Pyridin, COOH.CH:CH.COOH, C_5H_5N, hielt.

Bei der Wiederholung dieser Versuche von Dubreuil unter genauer Einhaltung seiner Versuchsbedingungen fand ich, daß sowohl in alkoholischer als in wäßriger Lösung das gleiche Produkt entsteht,

[1]) Weiterhin soll die zutreffendere Bezeichnung Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure gebraucht werden.

[2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 908 [1904].

dieses aber vollkommen identisch mit der von mir dargestellten racemischen Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure ist:

a) Die in wäßriger Lösung nach Dubreuil dargestellte Säure hat den Schmp. 191—192°; 100 Teile Wasser lösen bei 18° 1.68 Teile Säure.

b) Die in alkoholischer Lösung nach Dubreuil erhaltene Säure schmilzt bei 192°; 100 Teile Wasser lösen bei 18° 1.68 Teile Säure.

Außerdem ergab das chemische Verhalten und die unten angeführte mikroskopische Untersuchung die völlige Übereinstimmung dieser beiden Produkte mit den Anhydro-pyridinium-bernsteinsäuren. Die Meinung von Dubreuil, daß in seinem Fall saures fumarsaures Pyridin entsteht, ist somit hinfällig, oder man müßte die nicht wahrscheinliche Annahme machen, daß die fumarsauren Salze unter Umständen optische Aktivität zeigen können. Läßt man hingegen die Theorie von van 't Hoff und Le Bel gelten, so muß die Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, denn man bekommt, wie bereits erwähnt, optisch-aktive Produkte, wenn man von aktiven Halogenbernsteinsäuren ausgeht. Die racemische Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure kann erstens unter genau denselben Bedingungen entstehen, wie die aktiven Isomeren, und zweitens auch aus gleichen Teilen der aktiven Komponenten; folglich kommt auch ihr die gleiche Struktur mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu.

Bildung der Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure aus Maleinsäure. Versuche mit Maleinsäure und Pyridin ergaben die überraschende Tatsache, daß auch aus diesen Produkten ebenfalls die Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure in fast quantitativer Ausbeute entstehen kann

I. Versuchsreihe. Es wurde saures maleinsaures Pyridin dargestellt, indem man molekulare Mengen der Komponenten in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammengab. Hierbei resultierten stets krystallinische Substanzen vom Schmp. 105°. Wurde das geschmolzene Salz etwa 15—20 Minuten bei dieser Temperatur erhalten, so erstarrte es zu einer hochschmelzenden Masse. Diese ist fast reine *dl*-Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure. Man löst zur Reinigung in wenig heißem Wasser, gibt Alkohol hinzu und läßt erkalten, oder man löst in kalter, sehr verdünnter Salzsäure und fügt Alkohol hinzu.

II. Versuchreihe. Das gleiche Produkt erhält man auch ohne Verwendung höherer Temperatur und ohne vorherige Reindarstellung des sauren maleinsauren Pyridins, indem man die Komponenten in wäßriger, methylalkoholischer oder wäßrig-äthylalkoholischer Lösung mit einander vermengt und einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen läßt. Hierbei ändert sich das Resultat in qualitativer Hinsicht nicht,

ob man nun Maleinsäure und Pyridin im Verhältnis von 1 : 1, 1 : 2 oder 1 : 3 nimmt. Die meisten Produkte wurden analysiert, und im Folgenden seien einige Resultate mitgeteilt.

1. 5 g Maleinsäure und 3.5 g Pyridin werden in 50 ccm Wasser gelöst; nach einiger Zeit gibt man Äthylalkohol hinzu. Die schönen, großen Krystalle ergaben:

0.1300 g Sbst.: 0.2637 g CO_2, 0.0544 g H_2O. — 0.1759 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 765 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. C 55.38, H 4.61, N 7.18.
Gef. » 55.34, » 4.65, » 7.62.

2. 5 g Maleinsäure und 10.5 g Pyridin werden in Methylalkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur einige Wochen stehen gelassen. Die resultierenden Krystalle löst man zur Reinigung in verdünnter Salzsäure und gibt Äthylalkohol hinzu.

0.1716 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 759 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.65.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Löslichkeitsversuche von fünf Proben verschiedener Provenienz aufgeführt.

Tabelle 2.

	Schmp. °	100 Teile Wasser lösen bei 18°
1. Darstellung nach Dubreuil aus *dl*-Brombernsteinsäure und Pyridin	192	1.68 Teile
2. Darstellung aus Maleinsäure und Pyridin (1:3) in Methylalkohol	191—192	1.65 »
3. Darstellung durch Erhitzen von saurem maleinsaurem Pyridin	190—192	1.64
4. Darstellung aus *dl*-Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte	191—192	1.65 »
5. Darstellung aus Maleinsäure und Pyridin (1:1) in wäßrig-alkoholischer Lösung	189—191	1.63 »

Der Schmelz- oder richtiger Zersetzungspunkt variiert ziemlich bedeutend, je nach der Art des Erhitzens. Die Bestimmung der Löslichkeit wurde in langen Probierröhrchen, welche nebeneinander geschaltet waren und im Thermostaten standen, ausgeführt. Gemischt wurde durch 5-stündiges Hindurchleiten von reiner Luft.

Die Identität aller oben aufgeführten Verbindungen wurde auch durch die mikroskopische Untersuchung, welche auf meine Veranlassung von Hrn. Staatsrat Prof. Dr. Doß in liebenswürdiger Weise vorgenommen worden ist, dargetan. Zur Prüfung gelangten 5 Proben von verschiedener Darstellungsweise. Nr. 1—4 fallen mit den Sub-

stanzen Nr. 1—4 der Tabelle 2 zusammen. Nr. 5 war eine optisch-aktive Säure, aus *l*-Brombernsteinsäure und Pyridin dargestellt (vergl. Tabelle 1).

1. Säure nach Dubreuil dargestellt: Kryställchen im Habitus identisch mit 2. Doppeltbrechend, gerade Auslöschung. Interferenzfigur nicht sichtbar gewesen. Komb. scheinbar dieselbe wie bei 2.

2. Verbindung aus Maleinsäure und Pyridin in Holzgeist: Kryställchen säulenförmig, mit gerader Auslöschung. Optisch zweiachsige Interferenzfigur, also rhombisch. Komb. (unter dem Mikroskop festgestellt):

$$\infty P . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty . \bar{P} \infty .$$

Auch in kreuzförmigen Zwillingen.

3. Durch Erhitzen von maleinsaurem Pyridin erhalten: Kryställchen wie bei 2. Außerdem aber solche von pyramidalem Habitus mit Basis, was im rhombischen System (bei Annahme, daß 3 mit 2 identisch) entsprechen würde:

$$\bar{P} \infty . \breve{P} \infty . 0 P .$$

4. Aus *dl*-Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte: Kryställchen säulenförmig, Oberfläche verwittert. Doppeltbrechend; gerade Auslöschung. Also identisch mit 2. (Interferenzfigur nicht festgestellt.)

5. Aus *l*-Brombernsteinsäure und Pyridin in der Kälte: Kurze Säulen, übergehend in Kryställchen von pyramidalem Habitus. Gerade Auslöschung und Doppelbrechung, wie bei dem vorhergehenden Produkt. Nachgewiesen Interferenzfigur des rhombischen Systems, also identisch mit 2 und 3.

Die Erklärung dieser Reaktion stößt auf Schwierigkeiten, wenn man die gewöhnliche Formel der Maleinsäure verwendet. Nimmt man aber an, daß diese Säure auch in der tautomeren Form einer β-Lactonsäure:

$$\begin{array}{l} CH.COOH \\ \| \\ CH.COOH \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{l} CH\!<\!\begin{array}{l} COOH \\ O \end{array} \\ \quad \vdots \\ CH_2 . C:O \end{array}$$

reagieren kann, so wird die Entstehung der Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure durch Zwischenlagerung des Pyridinkerns leicht verständlich:

$$Pyr., HOOC.\overline{CH.CH_2.COO} \;\; \longrightarrow \;\; HOOC.\overline{CH.CH_2.COO\,Pyr}.$$

Eine Bestätigung dieser Ansicht kann man darin sehen, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf Maleinsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung zunächst stets ein Mono-Pyridinsalz der Maleinsäure ausfällt, unabhängig von der angewandten Pyridinmenge. Es ist also nur eine Carboxylgruppe zur Bindung der Base frei. Bei 105° schmilzt das Salz und geht glatt in die racemische Anhydro-pyridinium-bernsteinsäure über.

Von anderen ungesättigten Säuren reagiert die Itaconsäure in ähnlicher Weise, nicht aber die Citraconsäure. Untersuchungen über die Einwirkung von Homologen des Pyridins, von Chinolin und ähnlichen Basen auf Maleinsäure sind in Angriff genommen worden.

Riga, Synthetisches Laboratorium des Polytechnikums.

426. C. Willgerodt und Mathias Böllert: Über Abkömmlinge des *as-m*-Dichlor-jodbenzols mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 1 Oktober 1910.)

I. Darstellung des as-m-Dichlor-jodbenzols, $C_6H_3Cl_2J$.

Um das *as-m*-Dichlorjodbenzol zu erhalten, gingen wir vom Acetanilid aus. Die Chlorierung dieser Verbindung führten wir zuerst nach der Vorschrift von Beilstein-Kurbatow[1]) und dann weiter nach den Angaben von Witt[2]) aus. Beide Methoden lieferten indessen keine befriedigenden Ausbeuten. Aus diesem Grunde versuchten wir das Acetanilid mit Salzsäure und Kaliumchlorat zu chlorieren, wie Witt[3]) das *p*-Nitranilin in das Dichlor-*p*-nitranilin übergeführt hat.

Zu einer Lösung von 100 g Acetanilid in 5000 g konzentrierter Salzsäure wurde unter Umrühren mit einer Turbine eine Lösung von 70 g Kaliumchlorat in 1200 g Wasser allmählich zugetropfelt. Die stark gekühlte Lösung färbt sich zunächst braun; aber schon nach kurzer Zeit fällt aus ihr ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Außer Dichlor-acetanilid bilden sich bei dieser Chlorierung auch geringe Mengen Trichlor-acetanilid. Nach dem Verseifen beider durch Kochen mit Salzsäure geht das salzsaure Dichloranilin in Lösung, während sich das Trichloranilin als solches abscheidet; durch ein Asbestfilter wird es abfiltriert. Das dabei gewonnene salzsaure Filtrat wird mit Ammoniak übersättigt, das ausfallende weiße *as-m*-Dichlor-anilin abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 245°, wie in der Literatur angegeben wird.

$C_6H_5NCl_2$. Ber. N 8.64. Gef. N 8.63.

[1]) Ann. d. Chem. **182**, 95.

[2]) Diese Berichte **7**, 1602 [1874].

[3]) Diese Berichte **8**, 143 [1875].

Zur Ersetzung der Aminogruppe des Dichloranilins durch Jod wurden 50 g der Base mit einem Gemisch von 50 g konzentrierter Salzsäure und 50 g Wasser verrieben und unter Eiskühlung und ständigem Umrühren langsam mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Nach einiger Zeit wurde die erhaltene Lösung der Diazoverbindung filtriert und mit einer Lösung von 53 g Jodkalium in 150 g Wasser umgesetzt. Nach Vollendung der Reaktion wurde das erhaltene Gemisch mit Natronlauge übersättigt und das sich abscheidende dunkle Öl mit Wasserdampf überdestilliert. Zur vollständigen Reinigung wurde das *as-m*-Dichlor-jodbenzol in Äther gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers über Ätzkali destilliert; es siedet bei 251—252° (korr. 257°). Die Ausbeute betrug ungefähr 70 %. In Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Eisessig ist diese Verbindung leicht löslich.

$C_6H_3Cl_2J$. Ber. Cl + J 72.53. Gef. Cl + J 72.23.

II. as-m-Dichlor-jodosobenzol und Salze.

1. *as-m*-Dichlor-benzol-jodidchlorid, $C_6H_3Cl_2.JCl_2$. Löst man das Dichlorjodbenzol in der doppelten Gewichtsmenge Ligroin auf und leitet in die abgekühlte Lösung Chlor ein, dann fallen etwa 95 % des berechneten Jodidchlorids aus. Es krystallisiert in hellgelben Nadeln, löst sich in Ligroin, Chloroform, Äther und Eisessig und hat im frischen Zustand einen Zersetzungspunkt von 107°. Beim Aufbewahren gibt es Chlor ab und ändert damit auch seinen Zersetzungspunkt, der nach 8 Tagen bei 98° lag.

$C_6H_3Cl_4J$. Ber. akt. Cl 20.64. Gef. akt. Cl 18.98.

2. *as-m*-Dichlor-jodoso-benzol, $C_6H_3Cl_2.JO$, entsteht leicht durch Verreiben und Rühren des Jodidchlorids mit 10-prozentiger Natronlauge. Bei Anwendung von stärkeren Laugen werden größere Mengen des Dichlorjodbenzols zurückgebildet. — Das mit Ligroin oder Äther gereinigte Dichlorjodosobenzol stellt ein gelblich gefärbtes Pulver dar. Es hat den charakteristischen Jodosogeruch und löst sich — wie alle diese Verbindungen — in neutralen organischen Lösungsmitteln nicht oder doch nur äußerst wenig auf. Sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 196°, aber schon bei 150° fängt es an, sich umzuändern.

$C_6H_3OCl_2J$. Ber. akt. O 5.53. Gef. akt. O 5.50.

Versuche, Salze des *as-m*-Dichlor-jodoso-benzols darzustellen, waren im großen und ganzen von negativem Erfolge. Ein Acetat konnte weder durch Auflösen der Jodosobase in Eisessig, noch durch Einwirkung des Jodidchlorids auf Acetate erhalten werden. — Beim Behandeln des Dichlorjodosobenzols mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein Gemisch von Dichlorjod- und Dichlorjodobenzol. Diese beiden Körper neben Dichlorjodoso-

benzol waren auch in derjenigen Masse nachzuweisen, die beim Verreiben der Jodosoverbindung mit verdünnter Salpetersäure hinterblieb. — Versetzt man eine Lösung von Dichlorjodosobenzol in Eisessig mit einer eisessigsauren Chromsäurelösung, so fällt ein rotes, chromsaures Jodososalz aus, das aber so unbeständig ist, daß es nicht genauer untersucht werden kann.

III. as-m-Dichlor-jodo-benzol, $C_6H_3Cl_2JO_2$,

krystallisiert aus heißem Wasser und kochendem Eisessig in weißen Nadeln. Bei 225° zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung. Zu seiner Darstellung wird Dichlorjodosobenzol mit Wasserdampf destilliert oder das Jodidchlorid, sowie auch das Dichlorjodosobenzol mit unterchlorigsaurem Natrium behandelt, wobei gegen 80 % der theoretischen Ausbeute erhalten werden.

$C_6H_3O_2Cl_2J$. Ber. O 10.49. Gef. O 10.27.

IV. Jodiniumverbindungen.

A. *Bis-as-m*-Dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Hydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)_2J.OH$. Eine wäßrige Lösung der reinen Base wird erhalten, wenn man das entsprechende Jodiniumjodid mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser verreibt. Sie reagiert nur schwach alkalisch, eignet sich aber dennoch zur Darstellung der Salze.

2. Jodid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.J$. Beim Verreiben und Rühren äquimolekularer Mengen von Jodoso- und Jododichlorbenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und eiskaltem Wasser entsteht eine Lösung der Jodiniumbase und ihres jodsauren Salzes. Versetzt man sie mit einer Jodkaliumlösung, so fällt das gelbe Jodiniumjodid aus, dessen Zersetzungspunkt bei 135° liegt.

$C_{12}H_6Cl_4J_2$. Ber. Cl + J 72.53. Gef. Cl + J 72.26.

3. Bromid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.Br$, ist ein in Wasser, Alkohol und Äther schwer lösliches, weißes Salz, das ausfällt, wenn man die Lösung der Base mit einer konzentrierten Bromkaliumlösung versetzt. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 169°.

$C_{12}H_6Cl_4BrJ$. Ber. Cl + Br + J 69.94. Gef. Cl + Br + J 69.63.

4. Chlorid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.Cl$. Konzentrierte Salzsäure und konzentrierte Chlornatriumlösung liefern mit der Basenlösung eine weiße Fällung. In Wasser und Alkohol ist das Chlorid löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185°.

$C_{12}H_6Cl_5J$, Ber. Cl + J 67.00. Gef. Cl + J 66.66.

5. Chloroplatinat, $[(C_6H_3Cl_2)_2J.Cl]_2,PtCl_4$. Vereinigt man konzentrierte Lösungen des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz als gelbroter Niederschlag aus. Bei längerem Stehen verdünnter Lösungen wird es in Form roter Nadeln gewonnen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 166°.

$C_{24}H_{12}Cl_{14}J_2Pt$. Ber. Pt 15.65. Gef. Pt 15.32.

6. Quecksilberdoppelchlorid, $(C_6H_3Cl_2)_2J.Cl, HgCl_2$, entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen einer alkoholischen Jodiniumchloridlösung mit einer alkoholischen Sublimatlösung. Aus Alkohol krystallisiert es in Nadeln. Bei 160° schrumpft es zusammen und schmilzt bei 164°.

$C_{12}H_6Cl_7JHg$. Ber. Hg 27.57. Gef. Hg 27.26.

7. Pyrochromat, $[(C_6H_3Cl_2)_2J]_2O_7Cr_2$. Auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung zu einer Lösung der Base fällt das bichromsaure Salz in orangefarbigen Flocken aus. Wegen seiner leichten Zersetzlichkeit muß es rasch abgesogen und getrocknet werden. Bei 150° schmilzt es unter Verpuffung. Zur Bestimmung des Chroms löse man das Bichromat in Salzsäure auf und reduziere die Chromsäure durch Kochen mit Alkohol.

$C_{24}H_{12}O_7Cl_8J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 14.42. Gef. Cr_2O_3 14.04

B. *o*-Tolyl-*as*-*m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und seine Salze.

1. Hydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.OH$, entsteht aus dem Jodiniumjodid durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser. Die Lösung der Base hat nur eine schwache alkalische Reaktion.

2. Jodid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.J$, das Ausgangsmaterial für alle hierher gehörigen Jodiniumverbindungen, wird nach der Methode von V. Meyer und C. Hartmann in der Weise dargestellt, daß man äquimolekulare Mengen von *o*-Jodotoluol und Jodosodichlorbenzol mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser verarbeitet; hierbei bildet sich selbst bei guter Kühlung hauptsächlich das Jodat, das durch schweflige Säure zum Jodid reduziert wird. — Rein erhält man dieses Salz bei Zugabe einer Jodkaliumlösung zur Lösung der Base. Es ist gelb und schmilzt bei 127°.

$C_{13}H_{10}Cl_2J_2$. Ber. Cl + J 66.19. Gef. Cl + J 65.84.

3. Chlorid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Cl$, fällt als weißer, flockiger Niederschlag, wenn die Lösung der Base mit konzentrierter Salzsäure oder mit einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt wird. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Äther; sein Schmelzpunkt liegt bei 203°.

$C_{13}H_{10}Cl_3J$. Ber. Cl + J 58.45. Gef. Cl + J 58.08.

4. Bromid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Br$, wird in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers erhalten durch Zusatz einer konzentrierten Bromkaliumlösung zu der Lösung der Base. Es löst sich in Äther und krystallisiert aus demselben in Blättern; in Alkohol und Wasser ist es schwer löslich. Bei 170° sintert es zusammen; sein Zersetzungspunkt liegt bei 185°.

$C_{13}H_{10}Cl_2BrJ$. Ber. Cl + Br + J 62.61. Gef. Cl + Br + J 62.44.

5. Nitrat, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.O_3N$, scheidet sich in Form eines weißen, mikrokrystallinischen Niederschlages aus, wenn man die Lösung der Base mit konzentrierter Salpetersäure übersättigt und das Lösungsmittel ver-

dunsten läßt. Bei der Schmelzpunktnahme erweicht es zunächst und schmilzt dann unter schwacher Verpuffung bei 183°.

$C_{13}H_{10}O_3NCl_2J$. Ber. N 3.29. Gef. N 3.39.

7. Pyrochromat, $[(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J]_2O_7Cr_2$, wird in Form eines schön gelb gefärbten, flockigen Niederschlages erhalten, wenn eine Jodiniumjodatlösung mit Kaliumpyrochromatlösung versetzt wird. Beim Erhitzen färbt sich das Salz schwarz, bei 141° explodiert es mit schwachem Geräusch.

$C_{26}H_{20}O_7Cl_4J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 16.10. Gef. Cr_2O_3 15.86.

7. Quecksilberdoppelchlorid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_4.CH_3)J.Cl, HgCl_2$. Gießt man eine alkoholische Sublimatlösung mit einer alkoholischen oder wäßrigen Jodiniumchloridlösung zusammen und dampft die erhaltene Lösung etwas ein, dann scheidet sich das Doppelsalz in kleinen, weißen Nadeln aus. Es ist ziemlich schwer in Wasser, Alkohol und Äther löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 163°.

$C_{13}H_{10}Cl_5JHg$. Ber. Hg 29.83. Gef. Hg 29.48.

C. Phenyl-*as-m*-Dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und einige Salze.

Alle hierher gehörigen Verbindungen wurden in ganz analoger Weise wie die Basen und Salze der oben beschriebenen Jodiniumverbindungen hergestellt. Die Ausgangsmaterialien waren in diesem Falle Jodobenzol und Jodosodichlorbenzol.

1. Phenyl-*as-m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.OH$, ist nur in seiner alkalisch reagierenden Lösung bekannt.

2. Chlorid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.Cl$, krystallisiert in Form weißer Nadeln. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, schwerer dagegen in Äther löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 203°.

$C_{12}H_8Cl_3J$. Ber. Cl + J 60.57. Gef. Cl + J 60.34.

3. Bromid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.Br$, krystallisiert aus Alkohol in Blättern und löst sich auch in Wasser und Äther; sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

$C_{12}H_8Cl_2BrJ$. Ber. Cl + Br + J 64.65. Gef. Cl + Br + J 64.17.

4. Jodid, $(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.J$, ist von gelber Farbe, färbt sich am Lichte rot und schmilzt bei 138°.

$C_{12}H_8Cl_2J_2$. Ber. Cl + J 68.14. Gef. Cl + J 68.00.

5. Chloroplatinat, $[(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J.Cl]_2, PtCl_4$, scheidet sich bei längerem Stehen aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung in gelben Nadeln aus, die bei 156° unter Zersetzung schmelzen; fast in allen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

$C_{24}H_{16}Cl_{10}J_2Pt$. Ber. Pt 17.60. Gef. Pt 17.42.

6. Pyrochromat, $[(C_6H_3Cl_2)(C_6H_5)J]_2O_7Cr_2$, fällt bei seiner Darstellung als orangefarbige, amorphe Masse aus; am Licht zersetzt es sich rasch unter Schwarzfärbung. Beim Erhitzen zersetzt es sich und schmilzt dabei unter schwacher Explosion bei 146°.

$C_{24}H_{16}O_7Cl_4J_2Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 16.59. Gef. Cr_2O_3 16.38.

D. Dichlorjodphenyl-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd und einige Salze.

1. Monojod-di-*as*-*m*-dichlorphenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.OH$. Diese, allen hier zu erwähnenden Salzen zugrunde liegende Jodiniumbase wurde nach der von V. Meyer und C. Hartmann[1]) angegebenen Vorschrift dargestellt. In sehr kleinen Portionen wurde trocknes Jodosodichlorbenzol unter guter Kühlung und beständigem Umrühren mit der Turbine in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei nur geringe Mengen eines Harzes ausgeschieden wurden. In das Reaktionsgemisch wurde Eis eingetragen, die erhaltene wäßrige Lösung mit Jodkalium versetzt und aus dem gefällten Jodide mit frisch gefälltem Silberoxyd die schwach alkalisch reagierende Basenlösung erhalten. — Zur Darstellung der Salze eignet sich indessen nicht nur diese Basenlösung, man kann dafür auch gleich die ursprüngliche Sulfatlösung, die sich mit den entsprechenden anorganischen Salzen umsetzen läßt, verwenden.

2. Chlorid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl$. Durch Eintragen von Chlornatriumlösung in diejenige des Sulfats scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Äther und Wasser in Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei 160°.

$C_{12}H_5Cl_5J_2$. Ber. Cl + J 74.33. Gef. Cl + J 74.23.

3. Bromid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Br$, krystallisiert aus Alkohol und Äther in weißen Nadeln; es schmilzt bei 131—132°.

$C_{12}H_5Cl_4BrJ_2$. Ber. Cl + Br + J 76.16. Gef. Cl + Br + J 76.05.

4. Jodid, $(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.J$, scheidet sich bei der Darstellung als gelblichweißer, flockiger Niederschlag aus, der sich schon binnen kurzer Zeit rot färbt; es schmilzt bei 103°.

$C_{12}H_5Cl_4J_3$. Ber. Cl + J 77.83. Gef. Cl + J 77.49.

5. Pyrochromat, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J]_2Cr_2O_7$, ist rot gefärbt; sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 173°.

$C_{24}H_{10}O_7Cl_8J_4Cr_2$. Ber. Cr_2O_3 11.64. Gef. Cr_2O_3 11.50.

6. Chloroplatinat, $[(C_6H_2JCl_2)(C_6H_3Cl_2)J.Cl]_2, PtCl_4$, entsteht bei der Vereinigung der alkoholischen Chloridlösung mit Platinchlorid als orangeroter, flockiger Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist. Bei der Schmelzpunktnahme erweicht es bei 145° und schmilzt dann scharf bei 156°.

$C_{24}H_{10}Cl_{14}J_4Pt$. Ber. Pt 13.01. Gef. Pt 12.75.

Freiburg i. B., den 27. September 1910.

---

[1]) Diese Berichte **27**, 431 [1894].

427. Carl Bülow und Karl Haas: Über die Aufspaltung von Azo-pyrazolonen mittels konzentrierter Salpetersäure.

[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910)

Vor kurzem hat Schmachtenberg[1]) das von R. v. Rothenburg[2]) auf anderem Wege gewonnene und als Hydrazon formulierte 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon dargestellt, indem er [Anilin-azo]-acetessigester in eisessigsaurer Lösung mit Hydrazin kondensierte.

Er untersuchte die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf diesen Körper (l. c., S. 52) und fand, daß sich zuerst ein Additionsprodukt, $C_{10}H_{10}ON_4, 2HNO_3$, bildet, aus dem sich dann — in sekundärer Reaktion — ein orangegelber Nitrokörper, $C_{10}H_9ON_4.NO_2$, vom Schmp. 255° bildet. Da sich genau dieselbe Verbindung gewinnen ließ durch Kombination des aus diazotiertem *p*-Nitranilin und Acetessigester erhaltenen [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigesters mit äquivalenten Mengen Diamids, so war sie eindeutig als »3-Methyl-4-[*p*-nitranilin-azo]-5-pyrazolon«,

$$\begin{array}{l} \quad\;\; N.NH.C.(OH) \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ CH_3.C\text{———}C.[N:N.C_6H_4.NO_2(p)] \end{array},$$

bestimmt: Die Nitrogruppe tritt also unter den obwaltenden Bedingungen *para*-ständig in den Benzolkern.

Und endlich fand Schmachtenberg noch eine dritte Verbindung, die unscharf bei 250—255° schmilzt, in siedendem Wasser unlöslich ist und sich daraus beim Erkalten in derben, weißen Krystallnadeln absetzt. Aus den gefundenen Analysenzahlen berechnete er die Bruttoformel $C_7H_7O_5N_5$ und bezeichnete das Präparat als Nitrolsäure; denn er stellte daraus ein »Diammoniumsalz«, $C_7H_5O_5N_5.(NH_4)_2$ (Ber. N 35.63. Gef. N 35.14) und ein Silbersalz, l. c., S. 58, dar. Letzteres enthielt jedoch nur 41.63 % Silber, während die Formel $C_7H_5O_5N_5Ag_2$ 47.4 % Ag verlangt.

Diese Unstimmigkeit veranlaßte uns aufs neue, die Einwirkung von Salpetersäure auf 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon zu studieren.

---

[1]) Hermann Schmachtenberg, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen des Diazobenzolperbromids und seines Kupplungsproduktes mit 3-Methyl-5-pyrazolon. Inaug. Dissert., Tübingen 1908.

[2]) R. v. Rothenburg, diese Berichte **27**, 790 [1894]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 38 [1895].

Wir änderten die früher beschriebenen Versuchsbedingungen insofern wesentlich ab, als wir die gekühlte eisessigsaure Lösung des Pyrazolons ganz vorsichtig mit entsprechenden Mengen rauchender Salpetersäure versetzten, wobei die Temperatur der Mischung 50° nicht übersteigen soll. Sowie Gasentwicklung zu beginnen droht, kühlt man das Ganze wieder auf mindestens 35° ab. Dabei scheidet sich ein schwer lösliches Reaktionsprodukt in gelb gefärbten Krystallnadeln ab.

Die sorgfältig gereinigte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 267°. Sie erwies sich als identisch mit dem kürzlich von M. Betti[1]) dargestellten 3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon, das er nach Knorrs Methode[2]) aus der entsprechenden Isonitrosoverbindung durch Oxydation mittels Salpetersäure gewann, aber nicht weiter untersuchte.

»3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon« ist, wie wir gefunden haben, eine ausgesprochene Säure, deren wäßrige Lösung Kongorot bläut, blaues Lackmuspapier rötet und neutral reagierende Alkalisalze liefert. Wir stellten auch sein Ammonium- und sein Hydrazinsalz dar. Ersteres ist eine kaum gefärbte Substanz, letzteres hellgelb. Es schließt sich in dieser Beziehung dem Knorrschen 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon[3]) an. Die von ihm und Betti aufgestellten Formeln

$$\begin{array}{ll} & N.N(C_6H_5).CO \\ CH_3.C & \text{———— } CH.NO_2 \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{ll} & N.NH\;\;CO \\ CH_3.C & \quad | \\ & CH.NO_2 \end{array}$$

bringen aber die sauren Eigenschaften nicht zum Ausdruck. Das geschieht, wenn wir die Moleküle ganz allgemein durch

$$\begin{array}{ll} & N.N(R).C.OH \\ & \;|\qquad\; \| \\ R'.C & - \;\; C.NO_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ll} & N.N(R).CO \\ & \;|\qquad\;\; | \\ R'.C & \quad C:N\langle^{O}_{OH} \end{array}$$

kennzeichnen.

Der ersten Formel geben wir den Vorzug.

Auf die 3-Methyl-4-nitro-[pyrazol]-5-hydroxylsäure und seine Salze stimmen nun auch, trotz der völlig abweichenden Formulierung, die Schmachtenbergschen Analysen.

Neben dem vorstehend gekennzeichneten Körper isolierten wir aus der mit viel Äther versetzten Mutterlauge unserer eisessigsauren Reaktionsflüssigkeit eine in großen, glänzenden Blättern krystallisierende Verbindung, welche sich zuerst durch eine spontan erfolgende, furchtbare

[1]) M. Betti, Gazz. chim. Ital. **34**, II, 185 [1904].

[2]) Ludwig Knorr, Ann. d. Chem. **238**, 187 [1887].

[3]) Ludwig Knorr, l. c, S. 188; diese Berichte **25**, 765 [1892].

Explosion größerer Substanzmengen als Diazoniumsalz zu erkennen gab. Die Zerlegung des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols verläuft nach der neuen Methode so glatt, daß 94 % der theoretisch möglichen Mengen der Spaltstücke erhalten werden konnten. Sie läßt sich deshalb einwandfrei durch die Gleichung

$$C_{10}H_{10}ON_4 + 2HNO_3 = H_2O + [C_6H_5.N=N].NO_3 + \begin{array}{l} \quad\;\; N.NH.C.OH \\ CH_3.C\!=\!\!=\!\!=\!C.NO_2 \end{array}$$

ausdrücken.

Vor 5 Jahren hat nun Otto Schmidt[1]) erwiesen, daß echte Azofarbstoffe bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure derart zerfallen, »daß im allgemeinen die zur Herstellung derselben benutzte Diazoverbindung als solche einerseits, und eine angekuppelte Komponente als Nitroderivat andererseits erhalten werden.« Da unsere Untersuchungen dasselbe allgemeine Endergebnis liefern, so ist durch sie, in umgekehrter Folgerung, aufs neue ein durchschlagender Beweis für die von Bülow[2]) schon längst experimentell verteidigte Anschauung geliefert worden, daß die aus Diazoverbindungen und heterocyclischen Phenolen (1.3-substituierten »5-Pyrazolonen«) hergestellten Kupplungsprodukte gleichfalls echte Ortho-Azofarbstoffe sind, denen die allgemeine Formel

$$\begin{array}{l} \quad\;\; N.N(R).C.OH \\ R'.C \qquad\quad C.[N:N.R''] \end{array}$$

zukommt.

Als solche werden sie auch von Eibner[3]) und Michaelis[4]) die weitere experimentelle Beiträge lieferten, von Fichter[5]) und anderen angesehen, während Knorr[6]) und seine Anhänger sie als Hydrazone,

$$\begin{array}{l} \quad\;\; N.N(R).C:O \\ R'.C\text{———}C:[N.NH.R''] \end{array},$$

1) Otto Schmidt (Bonn), diese Berichte **38**, 3201 [1905].

2) C. Bülow, diese Berichte **32**, 203 [1899].

3) Eibner, diese Berichte **36**, 2687 [1903]; **39**, 2022 [1906].

4) A. Michaelis, diese Berichte **36**, 3597 [1903]; Ann. d. Chem. **373**, 129—212 [1910].

5) Fichter, Enzenauer und Uellenberg, diese Berichte **33**, 495 [1900]; Fichter, Journ. f. prakt. Chem. [2] **74**, 297 [1906].

6) Knorr, Ann. d. Chem. **238**, 196—197 [1887]; diese Berichte **21**, 1203 [1888]; Gabriel, diese Berichte **27**, 1143 [1894]; Knorr und Reuter, diese Berichte **27**, 1176 [1894].

betrachten. Diese Formulierung, welche noch heute ihre Anhänger hat, wird nunmehr endgültig aus der Literatur verschwinden müssen.

Auch die als Hydrazone angesprochenen Kuppelungen von Diazoverbindungen mit 3-substituierten Isoxazolonen[1]) erleiden, wie wir gefunden haben, bei der Behandlung ihrer eisessigsauren Lösung mit Salpetersäure die gleiche Spaltung. Dabei wird allerdings — unter den obwaltenden Umständen — das zu erwartende 4-Nitro-isoxazolon von Jovitschitsch[2]),

$$\begin{array}{ll} & N.O.C:O \\ & \qquad\;\; | \\ R.C & \quad CH.NO_2 \end{array},$$

durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure völlig zerstört, während sich das andererseits entstandene Diazoniumsalz auch in diesem Falle quantitativ bestimmen läßt. Daraus folgt, daß die Hydrazon-Formulierung der »Isoxalon-Kombinationen«,

$$\begin{array}{ll} & N.O.C:O \\ & \qquad\;\; | \\ R.C & \quad C:[N.NH.R'] \end{array},$$

zu unrecht aufgestellt worden ist. Sie muß durch

$$\begin{array}{ll} & N.O.C.OH \\ R.C & \quad C.[N:N.R'] \end{array}$$

ersetzt werden. Nur so kommt auch die saure Natur dieser Körperklasse zum sinngemäßen Ausdruck.

3-substituierte »Isoxalone« verhalten sich bei der Kuppelung mit Diazosalzlösungen wie aromatische, *para*-substituierte Phenole: es entstehen echte, beständige, *o*-Oxyazoverbindungen; denn in dem kombinationsfähigen, heterocyclischen Kern kann ausschließlich das der Hydroxylgruppe benachbarte Wasserstoffatom durch den Diazorest ersetzt werden. Die Aufspaltung ist also auszudrücken durch die Gleichung

$$\begin{array}{ll} & N.O.C.OH \\ & | \qquad\; | \\ R.C & \quad C.[N:N.R'] \end{array} + 2HNO_3 = NO_3.[N:N.R]$$

$$+ \begin{array}{ll} & N.O.C.OH \\ & \qquad\;\; | \\ R.C & \quad C.NO_2 \end{array} + H_2O$$

Die Jovitschitschsche Formel des 3-substituierten »4-Nitro-5-hydroxyisoxazols«] ist also in die letztere umzuwandeln, im Einklang mit der Tatsache, daß es sich bereits in sehr verdünntem Alkali mit Leichtigkeit auflöst. Jovitschitsch glaubte, diesen Vorgang mit der

[1]) Claisen und Zedel, diese Berichte **24**, 142 [1891].

[2]) Milorad Jovitschitsch, diese Berichte **28**, 2093 [1895].

Annahme erklären zu müssen, daß die schwache Lauge (l. c., S. 2095) »schon in der Kälte den Körper in Salze der offenen Säure

$$\begin{array}{l} \quad\ \ N.OH \\ \quad\ \ \| \\ R.C.CH(NO_2).COOH \end{array}$$

aufspalte, welche beim Ansäuern stets wieder in ihr inneres Anhydrid übergehen.«

Experimenteller Teil.

(Teilweise mitbearbeitet von Schmachtenberg.)

Mischt man die abgekühlten Lösungen von 6 g [Anilin-azo]-acetessigester in 20 ccm Eisessig und von 1.2 g 60-proz. Hydrazinhydrat in 10 ccm Eisessig, so färbt sich die Reaktionsflüssigkeit nach und nach orange. Im Verlauf von 3—4 Stunden hat sich ein Kondensationsprodukt in roten, glänzenden Nadeln abgeschieden, die dann sofort abgenutscht und mit kaltem 70-proz. Sprit nachgewaschen werden. Den Rückstand behandelt man — bei niederer Temperatur — mit schwacher Natronlauge, in der die reine Substanz unlöslich ist, wäscht sie mit reichlichen Mengen Wasser und krystallisiert den im Exsiccator getrockneten Rückstand aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroin um. Das Präparat schmilzt bei 167°. Man kann es auch bei mittlerer Temperatur aus Benzol, Essigester und reinem Aceton umkrystallisieren. Kocht man es aber eine halbe Stunde lang mit Alkohol oder Eisessig, so spaltet es sich in bei 197° schmelzendes 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon und in [Anilin-azo]-acetessigester vom Schmp. 78°. Da die völlige Trennung dieser beiden Körper durch Lösungsmittel nur unvollständig zu erreichen ist, wurde das Gemenge mit 5-proz. Kalilauge erwärmt und aus der roten Lösung das »Pyrazolon« durch Einleiten von Kalilauge ausgefällt. Die aus dem »Ester« primär gebildete »Anilin-azo-acetessigsäure« konnte als solche nicht gefaßt werden, da sie bei dieser Behandlung noch in weitere Spaltstücke zerfallen war.

Aus 3 g des »roten Körpers« vom Schmp. 167° ließen sich, nachdem seine Lösung in 15 ccm Eisessig 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht worden war, durch Verdünnen mit Wasser 2.4 g reines 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon isolieren. Nicht unbeträchtliche Mengen dieser Verbindung scheiden sich auch noch aus der allerersten Mutterlauge im Laufe mehrerer Tage ab.

Kocht man »den roten Körper« in eisessigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin, so scheiden sich beim Erkalten konzentrierterer Lösungen die charakteristischen, schönen, bei 156° schmelzenden, derben Krystallnadeln des »1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyra-

zolons« ab. Erhitzt man ihn einige Minuten mit Benzhydrazid in 80-proz. Essigsäure, so fällt beim Erkalten gelbes, nadelig-krystallinisches [Anilin-azo]-acetessigester-[benzoylhydrazon], $CH_3.C.[NH.NH.CO.C_6H_5]:C.[N:N.C_6H_5].COOC_2H_5$, vom Schmp. 146° aus. Zum Vergleich wurde diese Substanz aus reinen Materialien hergestellt und beide weiter identifiziert durch Überführung in 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon (Schmp. 197°) beim Erhitzen mit Natronlauge.

Alle diese Reaktionen stehen im Einklang mit der Annahme, daß der »rote Körper« (Schmp. 167°), als primäres Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf [Anilin-azo]-acetessigester, das »Azin« des letzteren, $C_{24}H_{28}O_4N_6$, ist, dem nicht die Formel:

$$\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{CH_3.C:[N.N]:C.CH_3} \\ [C_6H_5.N:N].CH & HC.[N:N.C_6H_5] \\ OC_2H_5.CO & OC.OC_2H_5 \end{array}$$

zuzuerteilen ist, wie wohl nach älteren Anschauungen anzunehmen wäre. Sie muß — in Hinsicht auf die rationelle Formel des Kombinationsprodukts aus »Diazobenzol« und Acetessigester als »Ortho-oxy-azoverbindung«, $CH_3.C(OH):C.[N:N.C_6H_5].COOC_2H_5$ — formuliert werden durch

$$\begin{array}{cc} \multicolumn{2}{c}{CH_3.C.[NH.NH].C.CH_3} \\ [C_6H_5.N:N].C & C.[N:N.C_6H_5], \\ C_2H_5O.CO & CO.OC_2H_5 \end{array}$$

wodurch auch die neutralen Eigenschaften des Körpers zum präzisen Ausdruck kommen und seine Spaltungen sich ohne Zwang erklären lassen: vor allen Dingen der so leicht erfolgende Übergang in 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon, unter Loslösung von »[Anilin-azo]-acetessigester«, der unter Berücksichtigung seiner Konstitution besser als 2-[Anilin-azo]-3-oxy-acrylsäureester zu benennen ist.

0.1211 g Sbst.: 0.2737 g CO_2, 0.0671 g H_2O. — 0.1038 g Sbst.: 0.2372 g CO_2, 0.0584 g H_2O.

$C_{24}H_{28}O_4N_6$. Ber. C 62.05, H 6.04.
Gef. » 61.64, 62.32, » 6.20, 6.29.

Analyse des aus $C_{24}H_{28}O_4N_6$ entstandenen 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons:

0.1353 g Sbst.: 0.2955 g CO_2, 0.0616 g H_2O.

$C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. C 59.4, H 4.99.
Gef. » 59.56, » 5.09.

Mol.-Gew. des Azins $C_{24}H_{28}O_4N_6$: 0.1394 g Sbst. gelöst in 9.2 g Phenol: Depression 0.27°.

Mol.-Gew. Ber. 464. Gef. 413.

Will man die Bildung des »Azins« vermeiden und direkt unser Ausgangsmaterial, das 2-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol, herstellen, so löst man 23 g [Anilin-azo]-acetessigester in 500 ccm Alkohol, gibt 7 g 50-proz. Hydrazinhydrat hinzu und kocht die Flüssigkeit 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Man verdünnt sie dann mit 150 ccm siedendem Wasser und läßt das Ganze einen Tag stehen. Der abgenutschte Krystallbrei: glänzende, gelbrote Blättchen, wird mit Sprit gewaschen und einmal umkrystallisiert. Schmp. 197°. Ausbeute: 85 % der Theorie.

0.1080 g Sbst.: 0.2290 g CO_2, 0.0507 g H_2O. — 0.1485 g Sbst.: 36.8 ccm N (19°, 732 mm).

$C_{10}H_{10}ON_4$. Ber. C 59.40, H 4.99, N 27.7.
Gef. » 59.18, » 5.25, » 27.9.

3-Methyl-4-[anilin-azo]-pyrazol-5-hydroxyl-natrium stellt man dar, wenn man 2 ccm 50-proz. Natronlauge hinzufügt zu einer Lösung von 1 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol in 50 ccm 80-proz. Alkohol. Das Salz scheidet sich in rotgelben, prismatischen Krystallen ab. Es wird abgesaugt und aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisiert.

0.1022 g des »Heterophenolats« ergaben 0.0308 g Na_2SO_4 = 0.0099 g Na.

$C_{10}H_9ON_4$.Na. Ber. Na 10.1. Gef. Na 9.88.

Aufspaltung des 3-Methyl-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols mittels Salpetersäure.

3 g des Azokörpers werden in 15 ccm siedenden Eisessigs gelöst und die Flüssigkeit rasch unter kräftigem Umschütteln auf etwa 45° abgekühlt. Dabei scheidet sich ein großer Teil der Substanz wieder als feiner Krystallbrei ab. Fügt man dann 1½ ccm Salpetersäure (D. 1.4) hinzu, so geht alles in Lösung, während die Temperatur von selbst innerhalb 2—3 Minuten, auf etwa 50° steigt. Dabei ist eine geringe Gasentwicklung zu beobachten, die unter keinen Umständen in eine heftigere Reaktion ausarten darf. Sobald die angegebenen Grade erreicht sind, kühlt man das Gemisch in Eiswasser auf 35° ab. Dann scheidet sich daraus, ohne daß weitere Stickstoffbildung zu bemerken ist, das entstandene 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol in gelben Kryställchen ab. Nach einer halben Stunde verdünnt man die Flüssigkeit mit 30 ccm Äther, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äther und zum Schluß mit Wasser gut aus. Rohausbeute 2 g = 94 % der Theorie.

Versetzt man das auf 0° gekühlte, ätherisch-essig-salpetersaure Filtrat mit viel absolutem Äther, so scheiden sich aus ihm reichliche Mengen Diazobenzolnitrat in schön krystallinischer Form ab. Es wurde identifiziert durch die Darstellung seines Kuppelungsprodukts mit β-Naphthol und durch die Eigenschaft, unter bekannten Umständen heftig zu explodieren.

Sollte die Temperatur bei der Nitrierung etwa einmal über 55° steigen wollen, so kann man tiefergehende Zersetzungen nur vermeiden, indem man Eisstuckchen in die Flüssigkeit wirft und sofort heftig kühlt.

Das rohe »Nitro-pyrazolon« ist durch geringe Beimengungen von Nitrierungsprodukten des [Anilin-azo]-pyrazolons gelb gefärbt. Man reinigt es von letzterem durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig. Man erhält es auf diese Weise in farblosen, gerade abgeschnittenen Prismen, die bei 267° unter Zersetzung schmelzen. 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol wird durch Kochen mit Eisessig, noch vollständiger mit Essigsäureanhydrid, zerstört. Dabei entweicht viel Stickoxyd, während sich die Lösung gleichzeitig tiefrot färbt. Dampft man dann das Ganze ein, so hinterbleibt eine schmierige Masse, aus der wir nichts Besonderes zu isolieren vermochten. Auch andere Versuche, eine Acetylverbindung des »Pyrazols« darzustellen, waren trotz aller Abänderungen der Versuchsbedingungen erfolglos. Entweder wurde die Substanz dabei nicht nennenswert angegriffen oder gänzlich vernichtet. Die *ortho*-ständigen Nitro- und Hydroxylgruppen lockern also ganz beträchtlich das sonst so feste Gefüge des heterocyclischen Kernes. Das war nicht vorauszusehen, und diese besondere Eigentümlichkeit, auf die Betti (l. c.) mit keinem Worte hingewiesen hat, ist wohl auch die Ursache, weshalb Schmachtenberg (l. c., S. 56) dem »Nitrierungsprodukt des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-pyrazolons« auf Grund seiner Analysen die Formel $C_7H_7O_5N_5$ (ber. C 34.8, H 2.9, N 29.05, gef. C 34.25, 34.18, H 3.62, 4.2, N 29.28, 29.50) gab und die Konstiution

$$NO_2.C_6H_4.N:N.CH\begin{matrix}\nearrow NO \\ \searrow N\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow OH\end{matrix}\end{matrix}$$

zuerteilte. Demgemäß formulierte er sein »Diammoniumsalz« (l. c., S. 57) als

$$NO_2.C_6H_4.N:N.CH\begin{matrix}\nearrow NO \\ \searrow N\begin{matrix}\nearrow O.NH_4\\ \searrow O.NH_4\end{matrix}\end{matrix}$$

$C_7H_5O_5N_5(NH_4)_2$. Ber. N 35.36. Gef. N 35.14.

Daß unser sich bei 267° zersetzendes Spaltprodukt des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols, ohne Zweifel 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol (3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon Betti) ist, erwiesen wir durch direkten Vergleich mit letzteren. Wir stellten es dar, indem wir 1.5 g Isonitrosoverbindung in 7 ccm Eisessig suspendierten und dann 1 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzufügten. Die Umsetzung des gelben in den farblosen Nitrokörper vollzieht sich rasch. Man verdünnt nun die saure Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, läßt stehen, saugt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Ausbeute quantitativ.

Während Knorr und Betti die Umwandlung der Isonitrosoverbindung in den entsprechenden Nitrokorper als eine Oxydation ansehen, wird sie, mit Rücksicht auf die lockere Bindung der Stickoxydgruppe an Kohlenstoff 4 des heterocyclisches Ringes, rationell als eine einfache Umtausch- oder Verdrangungsreaktion anzusehen sein, die im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} & N.NH.C.OH \\ CH_3.C & & C.NO \end{matrix} + NO_2.OH = \begin{matrix} & N.NH.C.OH \\ CH_3.C & & C.NO_2 \end{matrix} + NO.OH$$

verläuft.

Die starke Salpetersäure verdrängt den Rest der schwächeren salpetrigen Säure.

Beide, auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate stimmen in allen ihren Eigenschaften völlig mit einander überein.

0.0893 g Sbst.: 0.1096 g CO_2, 0.0290 g H_2O (Schmachtenberg). — 0.0889 g Sbst.: 0.1114 g CO_2, 0.0337 g H_2O (Sch.). — 0.1416 g Sbst.: 0.1777 g CO_2, 0.0352 g H_2O (Haas). — 0.1119 g Sbst.: 28.8 ccm N (18°, 737 mm) (Sch.). — 0.1035 g Sbst.: 26.4 ccm N (14°, 739 mm) (Sch.). — 0.1203 g Sbst.: 29.8 ccm N (14°, 725 mm) (Haas).

$C_4H_5O_3N_3$

Ber. C 34.1, H 2.8, N 29.00.

Gef. » 34.25, 34.18, 34.23, » 3.63, 4.2, 2.78, » 29.28, 29.50, 28.11.

Bestimmung des Mol.-Gew.: 0.1050 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 20.7 g Eisessig um 0.2°.

$C_4H_5O_3N_3$. Mol.-Gew. Ber. 143. Gef. 110.

3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol bildet Alkalisalze, deren wäßrige Lösungen neutral reagieren. Es läßt sich demgemäß, mit Phenolphthalein als Indicator, titrieren:

0.1017 g Sbst. verbrauchten 13.38 ccm Kalilauge (1 ccm = 0.0021 K).

$C_4H_4O_3N_3K$. Ber. K 21.59. Gef. K 21.89.

Das Ammoniumsalz des heterocyclischen Nitrophenols gewinnt man (Sch.), wenn man 1 g des letzteren mit 15 ccm konzentrierter Ammoniakflüssigkeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Ammoniakgeruch kaum mehr bemerkbar ist. Läßt man dann die Lösung erkalten, so krystallisiert das Salz in zentimeterlangen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus. Ausbeute 1 g. Es zersetzt sich bei 248°, löst sich leicht in reinem Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Aceton, Äther, Chloroform und Ligroin.

0.0946 g Sbst.: 30.2 ccm N (20°, 718 mm) (Sch.) — 0.0804 g Sbst.: 25.4 ccm N (23°, 731 mm).

$C_4H_4O_3N_3.NH_4$. Ber. N 35.0. Gef. N 35.14, 35.04.

Das Hydrazinsalz des 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazols bildet glänzende, gelbe Nadeln, die man im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure, um anhaftende Spuren der flüchtigen Base zu entfernen, trocknet. Seine wäßrige Lösung zeigt die bekannten Reaktionen der Diamidsalze.

0.0765 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 731 mm) (H.) — 0.0832 g Sbst.: 27.3 ccm N (24°, 731 mm).

$[C_4H_5O_3N_3], N_2H_4 + H_2O$. Ber. N 36.5. Gef. N 36.13, 36.27.

Mit einer Reihe von Metallen bildet das heterocyclische Nitrophenol schön krystallisierende Salze. Sie wurden erhalten durch Mischung der neutral reagierenden Lösung seiner oben beschriebenen Ammoniumverbindung mit denen der betreffenden Metalle. Es bildet das 3-methyl-4-nitro-pyrazol-5-hydroxylsaure Salz des Bariums: goldgelbe, lange, derbe Prismen, des Zinks: gelbe, konzentrisch gruppierte Nädelchen, des Aluminiums: lange, gelbe, dünne Nadeln, des Silbers: gelbe, beim Erhitzen verpuffende Blättchen, des Kupfers: grüne, feine Nädelchen, des Bleies: gelbe, des Kobalts rote Krystalle und des Nickels einen fein krystallinischen, grünen Niederschlag.

Das heterocyclische Ortho-nitrophenol läßt sich nicht benzoylieren und nicht verestern; es zersetzt kohlensaure, schwefligsaure und salpetrigsaure Salze und verschmiert bei der Behandlung mit Brom in eisessigsaurer Lösung.

Einwirkung von Natriumnitrit auf eine eisessigsaure Lösung von 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazolon.

Nach den Angaben v. Rothenburgs[1]) »verändert salpetrige Säure — das homologe — 3-Phenyl-4-[anilin-azo]-pyrazolon nicht«. Diese Behauptung dürfte den Tatsachen wohl nicht entsprechen; denn löst man 1 g unseres Azokörpers in 10 ccm Eisessig und läßt im Laufe einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit in $2^1/_2$ ccm Wasser zutropfen, so beginnt, schon nach Zugabe des ersten Tropfens, die Abscheidung einer gelben Substanz. Nach Schluß der Operation verdünnt man die Reaktions-

[1]) v. Rothenburg, Journ. f. prakt. Chem. [2] **52**, 33 [1895].

flüssigkeit langsam mit 20 ccm Wasser. Das in feinen gelben Nädelchen ausgeschiedene Nitrosierungsprodukt wird abgenutscht, ausgewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus einem Chloroform-Äther-Gemisch umkrystallisiert: gelbe, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 135° zersetzen. Die Verbindung gibt in ausgezeichneter Weise die Liebermannsche und auch die umgekehrte Bülowsche Reaktion, die sich dadurch auszeichnet, daß eine konzentriert-schwefelsaure Lösung von Oxalsäurediphenylhydrazid durch Zusatz unserer Nitrosoverbindung intensiv violettrot gefärbt wird; ein Beweis, daß aus letzterer leicht eine oxydierend wirkende Gruppe abgespalten werden kann. Daß kein salpetrigsaures Salz vorliegt, geht aus Folgendem hervor: Übergießt man den Nitrosokörper mit kalter, ganz verdünnter Natronlauge, so erhält man eine tiefrot gefärbte Lösung, aus der durch vorsichtigen Zusatz von Säure, unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, die unveränderte Verbindung wieder ausgefällt wird. Erwärmt man dagegen die alkalische Lösung zum Sieden, stumpft dann den größten Teil des freien Alkalis durch Mineralsäure, den Rest durch Einleiten von Kohlendioxyd ab, so fällt aus der dunkelbraunroten Lösung 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol Schmp. 197° aus. Bei diesem Prozesse wurde also die Nitrosogruppe abgespalten. Auch beim Kochen mit 15-prozentiger Salzsäure oder mit Eisessig wird sie eliminiert, ohne daß wesentliche Zerstörung des Restkörpers stattfindet. Eine ebenso leichte Abspaltung ist schon früher[1]) von Muckermann beim 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon und von Bülow bei nitrosierten Säurephenylhydraziden beobachtet werden. Daraus darf man wohl folgern, daß unter den obwaltenden Experimentalbedingungen die Nitrosogruppe nicht an den Phenylrest gegangen ist, sondern das Wasserstoffatom des primären Stickstoffs des heterocyclischen Ringes ersetzt hat. Dem Präparate kommt also die Formel

$$\begin{array}{lcl} & N.N(NO).C.OH & \\ & \| \qquad\quad \| & \\ CH_3.C & \text{———} & C.[N:N.C_6H_5) \end{array}$$

zu, die mit seinen Eigenschaften in vollem Einklange steht. Schmachtenbergs Annahme (l. c., S. 59), daß eine *p*-Nitrosoverbindung vorliege, ist hinfällig. Die Verbindung ist als 1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol zu bezeichnen.

Derselbe Körper wird erhalten, wenn man in eine eisessigsaure Lösung von 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol freie »salpetrige Säure«, dargestellt durch Einwirkung von Salpeter-

---

[1]) Diese Berichte **42**, 3449 [1909].

säure, sp. Gew. 1.3, auf Arsentrioxyd, einleitet. Nach kurzer Zeit bildet sich ein dicker Krystallbrei von feinen gelben Nädelchen. Dann muß man die Operation sofort unterbrechen, die ausgeschiedene Substanz absaugen und mit Äther, der wenig nitrose Gase enthält, waschen. Das Rohprodukt schmilzt unter Zersetzung bei 134—135°.

1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol, Aceton und Eisessig. Es ist leicht löslich in Chloroform, schwierig in Äther, kaltem Benzol und Wasser, nicht in Ligroin.

0.0530 g Sbst.: 0.1015 g CO_2, 0.0195 g H_2O. — 0.0345 g Sbst.: 0.0665 g CO_2, 0.0130 g H_2O. — 0.0615 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{10}H_9O_2N_5$.	Ber.	C 51.94,	H 3.9,	N 30.30.
	Gef.	» 52.15, 52.57,	» 4.11, 4.21,	» 30.31.

Leitet man in die eisessigsaure Lösung von 10 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazolon, ganz unbekümmert um die Abscheidung von 1-Nitroso-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol, »weitere Mengen salpetriger Säure« ein, so löst sich der Niederschlag wieder auf und Gasentwicklung beginnt. Dampft man dann die saure Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so schreitet die Zersetzung fort. Es hinterbleibt schließlich ein gelber, verschmierter Kuchen, der, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, lange, prismatische Nadeln bildet, die nach gründlicher Reinigung bei 113—114° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Äther, Chloroform, nicht in Ligroin, zerfließen in heißem Wasser zu einem braunen Öl, das nach einigen Stunden wieder krystallinisch erstarrt und werden von verdünnter Bicarbonatlauge mit dunkelroter Farbe aufgenommen, und daraus durch Essigsäurezusatz wieder ausgeschieden. Ausbeute 4 g. Schmachtenberg erteilte der Verbindung auf Grund dieser Eigenschaften, mit Rücksicht auf ihre Entstehung und in Folge einiger unter sich übereinstimmenden Analysen die Bruttoformel $C_9H_7O_7N_3$. Er hielt sie deshalb für [p-Nitranilin-azo]-oxymalonsäure:

$$[NO_2.C_6N_4.N=N].COH)(COOH)_2$$ (l. c., S. 25).

Das ist falsch. Das Endprodukt der Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf unser »Azopyrazol« ist nichts anderes als 2.4-Dinitrophenol, welches zur Identifizierung — durch Reduktion mit Schwefelammonium — in das bei 139—140° schmelzende 2.4-Nitro-amidophenol[1]) übergeführt wurde. Nur in einem einzigen Falle konnten wir neben dem Dinitrokörper noch 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol isolieren. Im allgemeinen wird

[1]) Ann. d. Chem. **205**, 72.

es bei dieser etwas gewaltsamen Operation völlig zerstört, während das zweite Spaltstück: Diazobenzolnitrat in das obige, beständigere Dinitrophenol übergeht.

Reduktion des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols[1]).

Kühlt man die Lösung von 8 g des »Azopyrazolons« in 40 ccm konzentrierter Salzsäure ab, so scheidet sich ein Brei feiner Nädelchen (Chlorhydrat des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazols) aus. Kocht man sie ½ Stunde mit 30 g Zinnchlorür, so ist sie völlig farblos geworden und scheidet beim Stehenlassen Anilinsalz ab. Die daraus isolierte Base wurde zur Identifizierung in das bei 115° schmelzende Acetanilid übergeführt.

Das salzsaure Filtrat, welches das 3-Methyl-4-amino-5-hydroxy-pyrazol als zweites Spaltstück enthalten sollte, dampft man fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, und fällt aus der schwach sauren Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff. In ihr ist nur noch ganz wenig Anilin vorhanden, das mittels der Schotten-Baumannschen Reaktion als Benzoylanilid herausgeholt werden konnte: 0.8 g. Dagegen ist uns die Isolierung jener zweiten Base, wegen ihrer ungemein großen Neigung, sich zu einer homologen »Rubazonsäure« zu oxydieren, nicht gelungen.

Die letztere gewinnt man in recht guter Ausbeute nach folgendem Verfahren: 5 g 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-hydroxy-pyrazol wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mittels Zinkstaub in der Kälte reduziert. Ist die Flüssigkeit völlig farblos geworden, so filtriert man sie in 50 ccm einer 5-proz. heißen Eisenchloridlösung, aus der sich alsbald die roten Krystalle der »homologen Rubazonsäure« abscheiden. Rohausbeute: 2 g!! Zum Zwecke der Reinigung wurden sie in 100 ccm Eiswasser suspendiert und durch Zusatz verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Man filtriert die tief dunkelviolette Flüssigkeit und fällt die Verbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in rötlichen, goldglänzenden Blättchen, die dann endlich nochmals aus der 50-fachen Menge siedenden Eisessigs umkrystallisiert wurden.

Die »homologe Rubazonsäure«, deren eingehendes Studium vorbehalten bleibt, schmilzt unter Zersetzung bei 238°, löst sich schwer in Eisessig und nur in äußerst geringen Mengen Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Wasser.

---

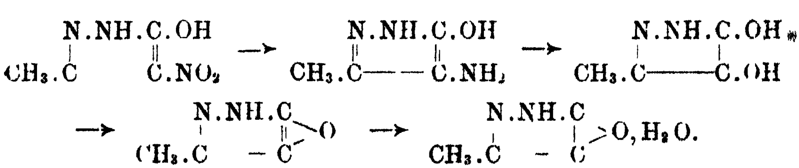
[1]) Schmachtenberg, Dissert., Tübingen 1908, S. 61.

Sie entsteht auch durch Oxydation des Reduktionsproduktes von 3-Methyl-4-nitro-5-hydroxy-pyrazol neben einem weißen, beständigen Korper von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2N_2$, dem wir die Formel



zuerteilen.

Suspendiert man 5 g Nitropyrazolon in 50 ccm Eisessig, erhitzt zum Sieden und trägt währenddessen 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen in die Lösung ein, so färbt sie sich zunächst rot und wird dann erst farblos. In das mit 300 ccm Wasser verdunnte Filtrat leitet man bei Siedetemperatur Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Die vom Niederschlag getrennte wasserhelle Flussigkeit wird eingedampft. Es hinterbleibt ein rotgefärbter Rückstand. Krystallisiert man ihn aus wenig Wasser um, so bleibt »hom. Rubazonsäure« ungelost. Aus dem Filtrat scheidet sich eine farblose Verbindung in feinen Nädelchen ab, die beim Liegenlassen an der Luft wieder rot werden. Es ist ein Gemenge zweier Korper, von denen der eine, wahrscheinlich die äußerst empfindliche Amidoverbindung, die Färbung veranlaßt. Diese und die daraus entstehende »Rubazonsäure« werden durch längeres Kochen mit Eisenchloridlösung zerstort, während der Korper $C_4H_6O_2N_2$ bei diesem Prozesse unangegriffen bleibt. Er wird für die Analyse zuerst aus verdunnter Eisenchloridlösung, dann aus Wasser umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145°. Erhitzt man $C_4H_6O_2N_2$ im Paraffinbad auf 145—150°, so geht Wasser weg und der festgewordene Rest schmilzt nun bei 205—215° Lost man ihn in Eisessig und fällt mit Benzol aus, so erhält man wieder nach nochmaligem Umkrystallisieren die bei 145° schmelzende Substanz. Alle diese Eigentümlichkeiten machen die Formel II wahrscheinlich, da man auch außerdem noch auf Zusatz von Natronlauge zum ersten Verdampfungsruckstand starke Ammoniakentwicklung bemerkt. Der Reaktionsverlauf ist also zu kennzeichnen durch:



Dem Körper $C_4H_6O_2N_2$ haftet hartnäckig Wasser an, weshalb man bei der Analyse leicht zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff findet. Trocknet man wiederum zu scharf, so geht vom

Konstitutionswasser fort. Es ist deshalb nicht leicht, unter sich übereinstimmende Verbrennungsresultate zu bekommen:

0.1205 g Sbst.: 0.1714 g CO_2, 0.0702 g H_2O. — 0.1347 g Sbst.: 0.2004 g CO_2, 0.0784 g H_2O. — 0.1518 g Sbst.: 0.2331 g CO_2, 0.0882 g H_2O. — 0.1139 g Sbst.: 0.1739 g CO_2, 0.0649 g H_2O. — 0.1155 g Sbst.: 0.1742 g CO_2, 0.0677 g H_2O. — 0.1182 g Sbst.: 0.1771 g CO_2, 0.0619 g H_2O. — 0.1246 g Sbst.: 27.0 ccm N (17°, 741 mm). — 0.1323 g Sbst.: 29.2 ccm N (16°, 725 mm). — 0.1268 g Sbst.: 27.4 ccm N (17°, 733 mm).

$C_4H_6O_2N_2$. Ber. C 42.10.
Gef. » 38.79, 40.58, 41.88, 41.64, 41.14, 40.86.

Ber. H 5.27. N 24.56.
Gef. » 6.52, 6.51, 6.21, 6.37, 6.65, 5.87, » 24.87, 24.87, 24.53.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.1321 g Sbst. gaben, in 28.15 g Eisessig gelöst, eine Depression des Schmelzpunktes um 0.157°.

$C_4H_6O_2N_2$. Mol.-Gew. Ber. 114. Gef. 116.

Spaltung des 3-Methyl-4-[*m*-xylidin-azo]-5-hydroxy-pyrazols.

1 g des »Azopyrazolons« werden in 4 ccm Eisessig suspendiert und tropfenweise 1 ccm rauchende Salpetersäure hinzugefügt, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf. Der rote Krystallbrei löst sich, während gleichzeitig ganz farbloses 3-Methyl-4-nitro-pyrazolon ausgeschieden wird. Dann gibt man Eis hinzu, filtriert und wäscht. Ausbeute: 0.5 g.

Das eisessig-salpetersaure Filtrat wird durch noch mehr Eis auf 35 ccm verdünnt und die saure Flüssigkeit, welche reines Diazo-*m*-xylidinsalz enthält, nach dem Filtrieren in eine abgekühlte, alkalisch gehaltene, verdünnte Lösung von 1 g β-Naphthol eingetragen. Die bekannte Kombination: [*m*-Xylidin-azo]-2-naphthol scheidet sich als leuchtend roter Niederschlag ab. Sie ist nach einmaligem Umkrystallisieren rein. Ausbeute: 1.15 g. Die Aufspaltung des heterocyclischen Phenol-Farbstoffes verläuft also auch in diesem Falle so gut wie glatt.

Spaltung des 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-isoxazolons.

3 g »Isoxazolon« werden in 6 ccm Eisessig suspendiert und in ziemlich raschem Tempo 1½ ccm rauchende Salpetersäure hinzugegeben, so daß die Temperatur auf etwa 40—45° steigt. Hält man sie niedriger, so verläuft die Spaltung sehr langsam. Man bekommt eine dunkle Lösung, die man ½ Stunde im Eisschrank stehen läßt, worauf man mit 20 ccm Eiswasser verdünnt, die ausgeschiedenen Flocken abfiltriert und das Filtrat nach bekannter Methode mit genügend

β-Naphthol kuppelt. Ausbeute an reinem, krystallisiertem [Anilin-azo]-2-naphthol: 2.45 g.

Das zweite zu erwartende Spaltstück: 3-Methyl-4-nitro-5-isoxazolon war nicht zu fassen. Es muß unter den obwaltenden Experimentalbedingungen zerstört worden sein. Als wir die essig-salpetersaure Lösung bei einem besonderen Versuche im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpften, den Extrakt mit Wasser und Bicarbonat schüttelten und die ätherische Lösung verdunsteten, hinterblieb reines Phenol.

Die Spaltung des entsprechenden [*p*-Toluidin-azo]-isoxazolons (2 g) geschah in ähnlicher Weise. Auch hier wurde das gewonnene Diazoniumsalz mit *β*-Naphthol zusammengelegt. Wir erhielten 2 g schmelzpunktreines [*p*-Toluidin-azo]-2-naphthol.

Einwirkung von Salpetersäure auf [Anilin-azo]-acetessigester.

Eine Lösung von 2 g Substanz in 6 ccm Eisessig ließen wir in eine auf —18° abgekühlte Salpetersäure einlaufen. Dabei stieg die Temperatur auf —10°. Nachdem die Mischung beendet ist, verdünnt man sofort mit Eis, da beim längeren Stehenlassen weitergehende Zersetzung eintritt. Dann äthert man die Reaktionsflüssigkeit im Soxhlet-Apparat aus, verjagt den Äther und verdünnt die hinterbleibende eisessigsaure Lösung mit Wasser. Das schwere, gelbe, sich abscheidende Öl erstarrt allmählich krystallinisch. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man gelbe Nädelchen vom Schmp. 122°: [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester.

Bei einem zweiten Versuch wurde etwas Diazobenzol nach bekannten Methoden nachgewiesen. Im wesentlichen findet also in diesem Falle Nitrierung des Ausgangsmaterials statt, in Nebenreaktion Diazospaltung.

428. R. Engeland: Über erschöpfende Methylierung einiger Aminosäuren.

[Aus der physiol.-chem. Abteil. des Physiol. Instituts der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich darauf hingewiesen, daß die Produkte der erschöpfenden Methylierung der Aminosäuren sich besonders zum Nachweis und zur Bestimmung der letzteren eignen. Gleichzeitig sprach ich die Vermutung aus, daß die methylierten Aminosäuren,

[1]) Diese Berichte **42**, 2962 [1909].

namentlich die erschöpfend methylierten, die man als Betaine bezeichnet, eine große Bedeutung für den Stoffwechsel der Pflanzen und Tiere zukommt. Aus beiden Gründen ist eine Kenntnis der erschöpfend methylierten Aminosäuren, soweit sie als Eiweiß-Spaltungsprodukte in Betracht kommen, erforderlich.

Ich habe daher einige Aminosäuren der erschöpfenden Methylierung unterworfen, mit denen diese Operation noch nicht früher vorgenommen war.

Nämlich zunächst

I. Die α-Amino-β-phenylpropionsäure, das Phenyl-alanin.

Das synthetische Präparat wurde mit methylalkoholischer Kalilauge aufgenommen und mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. Das Gemenge wurde mehrere Stunden auf dem Wasserbad in gelindem Sieden erhalten. Ab und zu wurde mit methylalkoholischer Kalilauge alkalisch gemacht und noch einigemal etwas Jodmethyl zugesetzt. Schließlich wurde mit etwas verdünnter Salzsäure neutralisiert und der Methylalkohol verjagt. Im Rückstand wurde durch Digerieren mit frisch gefälltem Chlorsilber das Jod durch Chlor verdrängt und durch Aufnehmen des zur Trockne abgedampften Filtrates mit Äthylalkohol vom Chlorkalium befreit. Die alkoholische Lösung wurde mit 20-proz. alkoholischem Platinchlorid ausgefällt und die Fällung aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das in Wasser schwer lösliche Salz war die Platinchloriddoppelverbindung des *N*-Trimethyl-phenyl-alaninmethylesters.

0.1045 g Sbst.: 0.0249 g Pt.

$(C_{13}H_{20}NO_2)_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.9. Gef. Pt 22.9.

Das Salz schmilzt bei 177—178°. Mittels Schwefelwasserstoff wurde aus dieser Verbindung das Platin entfernt und so das Chlorid des *N*-Trimethyl-phenyl-alanins hergestellt, das krystallinisch und luftbeständig ist. Es wurde in das ziemlich schwer lösliche, goldgelbe Chloraurat übergeführt, welches analysiert wurde.

0.1410 g Sbst.: 0.1356 g CO_2, 0.0490 g H_2O. — 0.1278 g Sbst.: 0.0459 g Au.

$C_{12}H_{18}NO_2.AuCl_4$. Ber. C 26.3, H 3.3, Au 36.0.
Gef. » 26.2, » 3.9, » 35.9.

Das Goldsalz schmolz bei 94—95°. Das Phenylalanin zeigt also bei der Methylierung ein durchaus normales Verhalten.

II. α-Amino-glutarsäure, Glutaminsäure.

Die aus Eiweiß gewonnene Glutaminsäure wurde ganz in der oben geschilderten Weise behandelt. Es wurde aber nicht mit Pla-

tinchloridlösung, sondern mit gesättigter alkoholischer Quecksilberchloridlösung ausgefällt. Aus der zähen und fadenziehenden Fällung, die mit Quecksilberchloridlösung gut gewaschen war, wurden mit Schwefelwasserstoff die Chloride gewonnen. Diese wurden mit 30-proz. Goldchloridlösung in die Chloraurate übergeführt. Es waren zwei verschiedene Körper vorhanden. Ein schwerer lösliches, in gelben Nadeln krystallisierendes Goldsalz, das seinen Analysenzahlen nach sich von der Glutaminsäure um ein Plus von vier Methylgruppen unterscheidet.

0.1281 g Sbst.: 0.0935 g CO_2, 0.0396 g H_2O. — 0.1281 g Sbst.: 0.0468 g Au.

$C_9H_{17}NO_4, HAuCl_4$. Ber. C 19.9, H 3.3, Au 36.3.

Gef. » 19.9, » 3.5, » 36.5.

Schmp. 128°.

Möglicherweise liegt hier ein Dimethylester der *N*-Dimethyl-glutaminsäure vor. Doch wurde durch mehrstündiges Erhitzen des Chlorides mit verdünnter Salzsäure die Verbindung nicht verändert. Das aus dem so behandelten Chlorid hergestellte Goldsalz zeigte gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial.

0.1029 g Sbst.: 0.374 g Au.

Ber. Au 36.3. Gef. Au 36.4.

Neben diesem schwerer löslichen Goldsalz fand sich ein in Wasser sehr leicht lösliches, hygroskopisches, das sich stets zunächst als Öl abschied und immer erst nach längerem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrte. Die Analysenwerte stimmen gut zu dem Chloraurat einer Dimethyl-glutaminsäure.

0.1285 g Sbst.: 0.492 g Au.

$C_7H_{13}NO_4, HAuCl_4$. Ber. Au 38.3. Gef. Au 38.3.

Die Glutaminsäure zeigt also ein wesentlich anderes Verhalten als ihr niederes Homologes, die Asparaginsäure, die bei der erschöpfenden Methylierung unter Abspaltung ihres Stickstoffs in Form von Trimethylamin Fumarsäure liefert[1]). Die Konstitution der bei der Methylierung der Glutaminsäure entstandenen Körper hoffe ich bald endgültig feststellen zu können; auch beabsichtige ich, die übrigen Eiweiß-Spaltungsprodukte auf ihr Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung zu untersuchen, soweit dieselben darauf hin noch nicht geprüft sind.

[1]) Körner und Menozzi, Gazz. chim. Ital. **11**, 2458.

429. Theodor Posner und Karl Rohde: Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. VIII. Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit wurden wir durch eine von anderer Seite gemachte Veröffentlichung[1]) gezwungen, über einige Resultate unserer Untersuchung über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren mit konjugierten Doppelbindungen eine vorläufige Mitteilung[2]) zu machen, deren Inhalt nunmehr vervollständigt werden soll.

Wie wir damals schon mitteilten, und wie auch Riedel und Schulz fanden, addiert der Ester der *Cinnamenyl-acrylsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.COOAlk$, in der Kälte 3 Moleküle Hydroxylamin, indem gleichzeitig der esterbildende Alkohol abgespalten wird. Da der entstehende Körper vollkommen analog dem von dem einen von uns früher[3]) als β-Hydroxylamino-hydrozimtsäure-hydroxamoxim-hydrat erwiesenen Körper ist. und da sich alle von Riedel und Schulz gegen eine derartige Auffassung vorgebrachten Einwände als nicht stichhaltig erwiesen haben, fassen wir das Produkt als *β-Hydroxylamino-β-cinnamenylpropionsäure-hydroxamoxim-hydrat* auf.

Riedel und Schulz geben an, aus dieser Verbindung beim Erwärmen mit Methylalkohol oder beim Behandeln mit Ammoniak die entsprechende *β-Hydroxylamino-hydroxamsäure* erhalten zu haben. Wir haben diese Versuche genau unter den in den Originalabhandlungen[4]) beschriebenen Bedingungen mehrfach wiederholt, konnten aber niemals etwas anderes als *Cinnamenylacryl-hydroxamsäure* gewinnen.

Daß das Hydroxamoxim-hydrat entgegen den Angaben von Riedel und Schulz glatt in *β-Amino-β-cinnamenylpropionsäure* überführbar ist, haben wir in unserer vorläufigen Mitteilung schon erwähnt. Ebenso ist dort schon durch den oxydativen Abbau der *Benzoylamino-cinnamenyl-propionsäure* der Beweis für die β-Stellung der Aminogruppe im wesentlichen erbracht worden. Hierzu[5]) ist nur noch nachzutragen, daß es inzwischen auch gelungen ist, das zweite Spaltungsprodukt

[1]) Riedel und Schulz, Ann. d. Chem. **367**, 14 [1909].
[2]) Diese Berichte **42**, 2785 [1909].
[3]) Posner, diese Berichte **40**, 218 [1907].
[4]) E. Schulz, Diss., Halle 1908 und Ann. d. Chem. **367**, 34 [1909].
[5]) Diese Berichte **42**, 2794 [1909].

als die erwartete *Benzoyl-asparaginsäure* zu identifizieren und so den Beweis zu vervollständigen.

Von Interesse ist ferner, daß sowohl die *Benzoylamino-cinnamenyl-propionsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH(NH.Bz).CH_2.CO_2H$, als auch ihr Methylester allen Versuchen trotzten, an die noch vorhandene Doppelbindung Hydroxylamin oder Brom anzulagern. Namentlich auffallend ist die Unfähigkeit dieser Doppelbindung, Brom zu addieren. Die Trägheit gegen Hydroxylamin scheint dagegen allen einfachen Äthylendoppelbindungen eigen zu sein. Wie später noch ausführlicher in anderen Arbeiten gezeigt werden soll, scheint die C:C-Doppelbindung erst dann für Hydroxylamin aufnahmefähig zu werden, wenn sie mit einer anderen Doppelbindung bestimmter Art konjugiert ist, d. h. wenn sie gewissen anderen ungesättigten Gruppen (CO, NO_2 usw.) benachbart steht.

Daß entgegen der Behauptung von Riedel und Schulz auch die freie *Cinnamenyl-acrylsäure* mit Hydroxylamin reagiert, ist schon in unserer vorläufigen Mitteilung gesagt worden; ebenso, daß diese Reaktion nur sehr träge verläuft. Während die Überführung der freien Zimtsäure in Aminohydrozimtsäure in etwa 5 Stunden vor sich gegangen ist, braucht die analoge Reaktion hier etwa 240-stündiges Kochen. Der Ersatz der C_6H_5-Gruppe durch die Gruppe $C_6H_5.CH:CH.$ hat also die Reaktionsfähigkeit der benachbarten C.C-Gruppe bezw. des benachbarten Systems C:C.C.O stark herabgedrückt. Ein ausführliches Eingehen auf diese theoretischen Fragen soll einer demnächst in den »Annalen« erscheinenden größeren Arbeit vorbehalten bleiben.

Um eine Anschauung zu bekommen, in welcher Weise der Bau des Moleküls die Additionsfähigkeit gegen Hydroxylamin beeinflußt, haben wir dann noch außer der *Cinnamenyl-acrylsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2H$, drei analog gebaute Säuren, nämlich

Sorbinsäure, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$,

Piperinsäure, $CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$, und

α-Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO_2H$,

und deren Ester in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Alle drei Säuren und ihre Ester reagieren mit Hydroxylamin, so daß auch die in Bezug auf die Sorbinsäure von Riedel und Schulz gemachten Beobachtungen nicht zutreffen. Immerhin zeigen die hier untersuchten vier analogen Säuren recht erhebliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin.

Die *Sorbinsäure* scheint etwa die gleiche Reaktionsfähigkeit zu besitzen, wie die Cinnamenyl-acrylsäure, d. h. der Methylester addiert schon in der Kälte Hydroxylamin, während beim Kochen Ester und freie Säure allmählich die betreffende *Amino-hydrosorbinsäure* liefern. Der Austausch von C_6H_5 gegen CH_3 hat also keine besonders auffälligen Wirkungen. Dies stimmt überein mit den später zu veröffentlichenden Erfahrungen, die beim Vergleich der Zimtsäure mit der Acrylsäure gemacht worden sind. Dagegen zeigt die *Piperinsäure* der Cinnamenylacrylsäure gegenüber eine deutliche Herabminderung der Reaktionsfähigkeit.

In der Kälte konnte der Piperinsäureester seiner Unlöslichkeit wegen nicht untersucht werden. In der Hitze konnte beim Ester erst nach 20 Stunden deutliche Bildung von Aminosäure beobachtet werden, und noch nach 50-stündigem Kochen waren beträchtliche Estermengen unverändert; bei der freien Säure war noch nach 240-stündigem Kochen ein großer Teil unverändert, während bei der Cinnamenylacrylsäure der Ester schon nach 3 Stunden deutliche Bildung von Aminosäure zeigte und nach 30-stündigem Kochen vollkommen verbraucht war, und von der freien Säure nach 240 Stunden nichts mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Methylendioxy-Substitution im Phenylrest beeinflußt also die benachbarte Doppelbindung im ungünstigen Sinne. Auch dies stimmt mit den allgemeinen Erfahrungen überein, die der eine von uns über kernsubstituierte Zimtsäuren demnächst veröffentlichen wird.

Dasselbe gilt bezüglich der *α-Phenyl-cinnamenylacrylsäure*, die, wie alle untersuchten *α*-alkylierten ungesättigten Säuren, eine sehr stark herabgeminderte Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin zeigt.

Hier konnte in der Kälte gar keine Einwirkung von Hydroxylamin auf den Methylester erzielt werden. In der Hitze konnte beim Ester erst nach 70-stündigem Kochen deutliche Bildung von Aminosäure beobachtet werden. Die freie Säure hatte auch nach 240-stündigem Kochen nur ziemlich wenig Aminosäure gebildet.

Schließlich wurden noch einige Versuche mit der *Cinnamyliden-malonsäure*, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$, und deren Ester angestellt. Die Resultate dieser Versuche sind jedoch noch unbestimmt und sollen nur kurz erwähnt werden. Die freie Säure reagiert beim Kochen unter Abspaltung einer Carboxylgruppe, d. h. sie liefert dieselbe Aminosäure, die wir schon aus der Cinnamenylacrylsäure erhielten. Der Methylester addiert in der Kälte Hydroxylamin unter Bildung eines stickstoffreichen Produktes, dessen Zusammensetzung nicht mit voller Sicherheit bestimmt werden konnte, das aber seinen Eigenschaften nach ein Hydroxamoxim-hydrat sein dürfte und offenbar vier Hydroxylaminreste enthält. Das aus dem Ester in der Hitze entstehende Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Experimenteller Teil.

I. Cinnamenyl-acrylsäure. Die experimentellen Daten über das Verhalten dieser Säure sind schon fast vollständig in unserer vorläufigen Mitteilung gegeben worden und sind nur noch durch folgende kurze Notizen zu ergänzen. Läßt man eine Lösung von 4 g Cinnamenyl-acrylsäuremethylester und 4 g destilliertem Hydroxylamin in 70 ccm Methylalkohol 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen und dunstet dann im Vakuum ohne Erwärmen ein, so erhält man ein Produkt, das zur Reinigung von unverändertem Ester mehrmals mit kleinen Mengen kalten Methylalkohols verrieben und abgesaugt und schließlich noch mit Äther gewaschen wird. Das rötliche, krystallinische Produkt schmilzt bei 120° unter lebhafter Zersetzung. Es liefert seiner großen Zersetzlichkeit wegen keine gut stimmenden Analysen, hat aber, wie auch Riedel und Schulz annehmen, zweifellos die Zusammensetzung $C_{11}H_{17}O_4N_3$. Es ist unserer Auffassung nach

β-Hydroxylamino-β-cinnamenyl-propionsäure-hydroxamoxim-hydrat,

$$C_6H_5.CH:CH.\underset{NH.OH}{CH}.CH_2.C\begin{matrix}OH\\NH.OH.\\NH.OH\end{matrix}$$

0.1888 g Sbst.: 25.3 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{11}H_{17}O_4N_3$. Ber. N 16.5. Gef. N 15.0.

Kocht man 0.4 g dieser Verbindung längere Zeit mit 5 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich ist und bei 232° schmilzt. Hiernach sowie nach der Analyse liegt die schon in unserer vorläufigen Mitteilung beschriebene

β-Amino-β-cinnamenyl-propionsäure,

$$C_6H_5.CH:CH.CH(NH_2).CH_2.CO_2H,$$

vor.

0.0464 g Sbst.: 3.1 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.6.

Dieselbe Aminosäure entsteht übrigens auch in geringer Menge, wenn man Cinnamenyl-acrylsäuremethylester mit alkoholischer Hydroxylaminlösung mehrere Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Riedel und Schulz geben an, daß das erste Zersetzungsprodukt des Hydroxamoxim-hydrates die *β-Hydroxylamino-β-cinnamenyl-propionhydroxamsäure* von besonderer Beständigkeit ist. Die genaue Vorschrift zur Darstellung dieser Verbindung lautet folgendermaßen:

»Eine Lösung von 5 g Cinnamenyl-acrylsäuremethylester und 4.5 g 75-prozentigem Hydroxylamin wird in einem mit Natronkalkrohr versehenen Gefäße mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wird im Exsiccator eingeengt, die konzentrierte methylalkoholische Lösung mit starkem Ammoniak versetzt und zur Entfernung unveränderten Esters mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ammoniakalische Flüssigkeit wird sodann mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert. Dabei fällt die Hydroxamsäure in gelben Flocken aus. Die Säure wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet und in wenig Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten und nach Zusatz von trocknem Äther scheidet sie sich in feinkörnigen, weißen, mitunter etwas gelblich gefärbten Krystallen aus. Sie ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, verdünnten Säuren und Alkalien, Alkalicarbonaten und konzentriertem Ammoniak, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Sie schmilzt bei 131—133° unter starkem Aufschäumen und reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.«

Trotzdem wir mehrmals genau nach dieser Vorschrift arbeiteten, erhielten wir bei der Neutralisation stets ein Produkt, das zwar in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak, nicht aber in verdünnten Säuren löslich war und sich auch nicht aus seiner methylalkoholischen Lösung mit Äther ausfällen ließ. Der Niederschlag wurde daher durch mehrmaliges Lösen in Ammoniak und Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Er bildet ein weißes Pulver vom Schmp. 146°, das in kaltem Wasser unlöslich ist, mit Eisenchlorid Violettfärbung gibt und Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht reduziert. Hiernach wie nach der Analyse ist die Verbindung zweifellos

Cinnamenyl-acrylhydroxamsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(OH):N.OH$.

I. 0.1578 g Sbst.: 10.2 ccm N (16.5°, 757 mm). — II. 0.1030 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.4. Gef. N I. 7.5, II. 7.4.

Die von Riedel und Schulz beschriebene Säure konnte auf keine Weise erhalten werden.

Sowohl die früher beschriebene *β-Benzoylamino-cinnamenyl-propionsäure* als auch ihr *Methylester* wurden nach 240-stündigem, ununterbrochenem Kochen mit einer alkoholischen Lösung mehrerer Mol.-Gew. freien Hydroxylamins unverändert zurückgewonnen. Die Bildung salzsäurelöslicher Produkte, d. h. Addition von Hydroxylamin an die vorhandene Äthylenbindung, konnte nicht beobachtet werden. Ferner wurde eine Lösung desselben Methylesters in Eisessig mit einer Lösung von 2 Atomgew. Brom in Eisessig allmählich versetzt. Es trat zwar immer ziemlich schnell Entfärbung, gleichzeitig aber auch Bromwasserstoff-Entwicklung auf. Durch Zusatz von Wasser wurde fast der ganze

Methylester in unverändertem Zustande zurückerhalten und als solcher durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe, sowie durch das negative Ergebnis einer Brombestimmung erwiesen. Eine Addition von Brom hatte also nicht stattgefunden [1]).

II. Sorbinsäure. Die Sorbinsäure wurde nach den Angaben von Doebner [2]) dargestellt. Sie lieferte bei der Veresterung mit Methylalkohol und 10 Proz. konzentrierter Schwefelsäure glatt den bisher anscheinend noch nicht beschriebenen

Sorbinsäure-methylester, $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO.OCH_3$.

Er bildet eine wasserklare ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Der Siedepunkt liegt unter 759 mm Druck bei 180°.

0.2009 g Sbst.: 0.4885 g CO_2, 0.1428 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2$. Ber. C 66.6, H 8.0.
Gef. » 66.3, » 7.9.

Die freie Sorbinsäure zeigt nach mehrstündigem Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von 4 Mol.-Gew. freien Hydroxylamins keine Einwirkung. Nach 240-stündigem ununterbrochenem Kochen war dagegen anscheinend alle Sorbinsäure verschwunden, und beim Eindunsten resultierte ein Öl, das in verdünnten Säuren und in Sodalösung leicht löslich war und durch Überführung in das weiter unten beschriebene Benzoylderivat als *Amino-hydrosorbinsäure* erwiesen wurde.

Läßt man eine Lösung von 3 g Sorbinsäuremethylester und 5 g destilliertem Hydroxylamin in Methylalkohol eine Woche lang im Eisschrank stehen und dunstet dann bei Zimmertemperatur völlig ein, so hinterbleibt ein Öl, das in verdünnten Säuren und in Soda leicht löslich ist, also keinen unveränderten Ester mehr enthält. Wahrscheinlich ist es ein *β-Hydroxylamino-hydrosorbinsäure-hydroxamoximhydrat*, denn beim Kochen mit Methylalkohol liefert es ebenfalls Aminohydrosorbinsäure, die wiederum als Benzoylverbindung identifiziert wurde.

Kocht man eine Lösung von 4.5 g Sorbinsäuremethylester und 7 g destilliertem Hydroxylamin in 35 ccm Methylalkokol 10 Stunden am Rückflußkühler und versetzt nach dem Erkalten mit trocknem Äther, so scheidet sich ein Öl ab, das in verdünnter Salzsäure und Soda leicht löslich ist. Da das Öl in keiner Weise zur Krystallisation gebracht und auch nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte, mußte auf eine Analyse verzichtet werden. Nach seinen Eigenschaften

---

[1]) Näheres über alle negativ verlaufenen Versuche siehe Karl Rohde, Dissert. Greifswald 1910.

[2]) Diese Berichte 33, 2140 [1900].

und nach der Analyse des folgenden Benzoylderivats ist es aber zweifellos

β-Amino-α-hydrosorbinsäure (β-Amino-γ, δ-hexensäure),
$CH_3.CH:CH.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$.

Die gesamte Reaktionsflüssigkeit des vorstehenden Versuchs wurde auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit 50 ccm Wasser, 25 g Benzoylchlorid und starker Natronlauge nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert. Die mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Fällung wurde nach dem Trocknen zur Lösung der Benzoesäure so lange mit niedrig siedendem Petroläther ausgekocht, als derselbe noch etwas aufnahm Der in Petroläther unlosliche, etwas schmierige Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildete dann ein gelbliches Pulver vom Schmp. 152°, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol, Äther und Alkalien dagegen löslich ist. Nach der Analyse war es die erwartete

β-Benzoylamino-α-hydrosorbinsäure (β-Benzoylamino-γ, δ-hexensäure),
$CH_3.CH:CH.CH(NH.CO.C_6H_5).CH_2.CO_2H$.

0.1652 g Sbst.: 0.4082 g CO_2, 0.1028 g H_2O. — 0.2020 g Sbst.: 11.1 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N$. Ber. C 67.0, H 6.4, N 6.0.
Gef. » 67.3, » 6.9, » 6.2.

III. Piperinsäure. Der anscheinend noch nicht bekannte *Piperinsäure-methylester*, $CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.O\,CH_3$, wurde aus der käuflichen Piperinsäure durch 6-stündiges Kochen mit der 10-fachen Menge Methylalkohols, der 10 Proz. konzentrierte Schwefelsäure enthält, gewonnen. Eine vollkommene Lösung tritt hierbei nicht ein, sondern in demselben Maße, wie sich Piperinsäure löst, fällt Ester aus. Das Ganze wird in Wasser gegossen, die Abscheidung mit überschüssiger Sodalösung verrieben und mit Wasser gewaschen. Dann wurde in heißem Methylalkohol gelöst und in Sodalösung eingegossen. Die nunmehr ziemlich reine Abscheidung wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und bildete glänzende Krystalle vom Schmp. 146°.

0.1615 g Sbst.: 0.3951 g CO_2, 0.0792 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_4$. Ber. C 67.2, H 5.2.
Gef. » 66.7, » 5.5.

Die freie Piperinsäure reagiert nur sehr träge mit Hydroxylamin. Kocht man 5 g Piperinsäure, die in 300 ccm siedendem Methylalkohol gelöst sind, mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2.3 g Natrium, so ist nach zwölf-

stündigem Kochen noch keine Einwirkung nachweisbar. Die Lösung wurde daher 240 Stunden ohne Unterbrechung gekocht und dann völlig eingedampft. Von dem Rückstand war nur ein sehr geringer Teil in verdünnter Salzsäure löslich, während sich die Hauptmenge auch jetzt noch als unveränderte Piperinsäure erwies. Die salzsaure Lösung lieferte beim genauen Neutralisieren mit Ammoniak einen schmutzig-weißen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren mit der im Folgenden beschriebenen *β-Amino-α-hydropiperinsäure* identifiziert wurde. Bei sehr langer Einwirkung findet also eine wenn auch nur geringfügige Addition statt.

Der Piperinsäuremethylester wurde seiner geringen Löslichkeit wegen in der Kälte nicht auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Als 15 g Piperinsäuremethylester mit 400 ccm Methylalkohol und einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 21 g Hydroxylaminchlorhydrat und 7 g Natrium gekocht wurden, trat nach etwa 3 Stunden völlige Lösung und nach etwa 20 Stunden eine erneute Krystallabscheidung ein. Nach etwa 30 Stunden mußte wegen des heftigen Stoßens abfiltriert werden. Die klare Lösung lieferte bei weiterem 24-stündigem Kochen noch neue Mengen krystallinischer Abscheidung. Das krystallinische Produkt wurde mit verdünnter Salzsäure innig verrieben und 24 Stunden stehen gelassen, wobei es sich teilweise löste. Der Rückstand war unveränderter Piperinsäuremethylester. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak genau neutralisiert und lieferte bei längerem Stehen eine reichliche weiße Fällung, die aus Wasser umkrystallisiert wurde und sich als

β-Amino-α-hydropiperinsäure (β-Amino-β-3.4-methylendioxycinnamenyl-propionsäure), $(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$,

erwies.

0.2142 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 745 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N$. Ber. N 6.0. Gef. N 6.0.

Die Aminosäure bildet weiße Nadeln, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist unlöslich in Äther, wenig löslich in Alkohol, Methylalkohol und Wasser in der Kälte, aber ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. In verdünnten Säuren und Alkalien ist sie leicht löslich.

β-Benzoylamino-α-hydropiperinsäure,

$(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH(NH.CO.C_6H_5).CH_2.CO_2H$.

Aus 1 g der vorstehenden Aminosäure mit 10 ccm Wasser und 5 g Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Methode. Nach der Benzoylierung wird mit 100 ccm Äther überschichtet und unter kräftigem Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aus der ätheri-

schen Schicht scheiden sich weiße Krystalle ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Weiße Krystalle vom Schmp. 188°, die in Äther, Wasser und verdunnten Säuren sehr wenig löslich, in Alkalien dagegen leicht löslich sind.

0.1970 g Sbst.: 7.2 ccm N (16.5°, 751 mm).

$C_{19}H_{17}O_5N$. Ber. N 4.1. Gef. N 4.2.

β-Ureido-α-hydropiperinsäure,
$(CH_2O_2)C_6H_3.CH:CH.CH(NH.CO.NH_2).CH_2.CO_2H$.

5 g Aminohydropiperinsäure werden in 125 ccm heißen Wassers suspendiert und mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumcyanat in 5 ccm Wasser 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Niederschlag aus etwa 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Krystalle vom Schmp. 211°, die in Alkohol und in heißem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0.1502 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{13}H_{14}O_5N_2$. Ber. N 10.1. Gef. N 10.1.

Daß die Aminogruppe der Amino-hydropiperinsäure in β-Stellung zur Carboxylgruppe steht, geht daraus hervor, daß die vorstehende Ureidosäure beim Erhitzen ein inneres Anhydrid bildet. Erhitzt man 5 g der Ureidosäure in einem Reagensglas im Schwefelsäurebad bis zur Beendigung des Schäumens auf 215°, so erhält man eine bernsteinartige Schmelze, die sich nach dem Pulvern allmählich in 100 ccm siedendem Alkohol löst und beim Erkalten in gelblichen Knollen auskrystallisiert. Das Produkt wird zur Entfernung unveränderter Ureidosäure mit verdünntem Ammoniak behandelt und dann noch mehrmals umkrystallisiert. Gelbliches Pulver vom Schmp. 224°. Die Unlöslichkeit des Produkts in Alkalien zeigt, daß die Carboxylgruppe der Ureidosäure in Reaktion getreten ist. Die neue Verbindung ist also:

3.4-Methylendioxycinnamenyl-dihydrouracil,

```
(CH2O2)C6H3.CH:CH.CH.CH2.CO
                   |      |    .
                   NH.CO—NH
```

0.0869 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{13}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.7. Gef. N 10.2.

IV. α-Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure. Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Thiele und Schleußner[1]) dargestellt. Der bisher anscheinend noch nicht beschriebene *α-Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure-methylester*, $C_6H_5.CH:CH.CH:C(C_6H_5).CO.OCH_3$, wurde in üblicher Weise dargestellt. Gelbliche Krystalle aus Alkohol.

[1]) Ann. d. Chem. 306, 197 [1899].

Schmp. 79—80°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol und leicht löslich in Äther.

0.1514 g Sbst.: 0.4505 g CO_2, 0.0877 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2$. Ber. C 81.1, H 6.1.
Gef. » 81.1, » 6.5.

Als 4 g freie Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure in 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1.4 g Natrium gekocht wurden, war nach 20-stündigem Kochen noch keine Einwirkung nachzuweisen. Als dagegen nach 260-stündigem Kochen auf ein kleines Volumen eingedunstet wurde, schieden sich weiße Nadeln aus, die sich als die bequemer aus dem Ester erhältliche *α-Phenyl-β-amino-β-cinnamenyl-propionsäure* (s. unten) erwiesen.

Der Phenyl-cinnamenyl-acrylsäuremethylester reagiert in der Kälte nicht mit alkoholischer Hydroxylaminlösung, als dagegen 10 g des Esters mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 12 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5.2 g Natrium gekocht wurden, erfolgte nach dreitägigem Kochen eine starke weiße Krystallabscheidung. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Wasser in weißen Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol und unlöslich in Äther. Die Verbindung ist nach Analyse und Verhalten

α-Phenyl-β-amino-β-cinnamenyl-propionsäure,
$C_6H_5.CH:CH.CH(NH_2).CH(C_6H_5).CO_2H$.

0.1772 g Sbst.: 0.4964 g CO_2, 0.1016 g H_2O. — 0.1577 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{17}H_{17}O_2N$. Ber. C 76.4, H 6.3, N 5.2.
Gef. » 76.4, » 6.4, » 5.5.

α-Phenyl-β-benzoylamino-β-cinnamenyl-propionsäure,
$C_6H_5.CH:CH.CH(NH.CO.C_6H_5).CH(C_6H_5).CO_2H$,

entsteht aus vorstehender Aminosäure mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Methode und wird ebenso wie die oben beschriebene Benzoylamino-hydropiperinsäure isoliert. Weiße, glänzende Krystalle aus Alkohol, die in Äther, Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind und bei 222.5° schmelzen.

0.1772 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{24}H_{21}O_3N$. Ber. N 3.8. Gef. N 3.9.

Suspendiert man 4.5 g der Aminosäure in 125 ccm Wasser und erhitzt nach Zusatz von 2.5 g Kaliumcyanat 5/4 Stunden auf dem Wasserbade, so fällt Salzsäure aus der erkalteten und filtrierten Lösung:

α-Phenyl-β-ureido-β-cinnamenyl-propionsäure,

$C_6H_5.CH:CH.CH(NH.CO.NH_2).CH(C_6H_5).CO_2H$.

Dieselbe krystallisiert aus 75-proz. Alkohol in farblosen, glänzenden Nädelchen vom Schmp. 197°, ist in verdünnten Alkalien leicht löslich, in kaltem Alkohol und Wasser wenig löslich und in verdünnten Säuren unlöslich.

0.1848 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 9.0. Gef. N 8.7.

Auch diese Ureidosäure spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab und liefert ein in verdünnten Alkalien unlösliches inneres Anhydrid, das

4-Cinnamenyl-5-phenyl-dihydrouracil,

$C_6H_5.CH:CH.CH.CH(C_6H_5).CO$

NH — CO — NH.

Es läßt sich nur sehr schlecht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildet ein helles Pulver, das bei 192° erweicht und bei 212.5° schmilzt.

I. 0.1054 g Sbst. 8.0 ccm N (15°, 771 mm). — II. 0.0876 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 9.5. Gef. N I. 9.0, II 9.1.

V. Cinnamyliden-malonsäure. Die Säure wurde nach der Vorschrift von Liebermann[1]) gewonnen. Kocht man diese Säure 240 Stunden mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure die schon in unserer vorläufigen Mitteilung beschriebene

β-Amino-β-cinnamenyl-propionsäure,

$C_6H_5.CH:CH.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$.

0.1865 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.

Läßt man eine Lösung von 3 g Cinnamyliden-malonsäuremethylester in 110 ccm Methylalkohol mit 4 g destilliertem Hydroxylamin 6 Tage im Eisschrank stehen und versetzt dann so lange mit Äther, als noch eine Fällung erfolgt, so entsteht ein etwas schmieriger, weißer Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Das durch Auswaschen mit Äther gereinigte weiße Pulver ist in Alkohol, Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich und zersetzt sich bei etwa 72° unter starker Gasentwicklung. Nach der Analyse und dem ganzen Verhalten des Körpers ist derselbe ein Hydroxylamino-

---

[1]) Diese Berichte **28**, 1439 [1895].

hydroxamoxim-hydrat. Da eine Reinigung des Körpers unmöglich ist, haben die Analysenresultate, die auf eine *Verbindung* $C_{18}H_{22}O_7N_4$ hinweisen würden, nur zweifelhaften Wert, zumal sich für eine solche Verbindung keine sehr wahrscheinliche Konstitutionsformel findet. Immerhin zeigen die Analysen deutlich, daß ein Molekül des Esters mit wenigstens vier Molekülen Hydroxylamin reagiert hat.

I. 0.1026 g Sbst.: 0.3090 g CO_2, 0.1026 g H_2O. — II. 0.1771 g Sbst.: 0.2926 g CO_2, 0.1036 g H_2O. — III. 0.1192 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 788 mm). — IV. 0.2466 g Sbst.: 36.3 ccm N (18.5°, 742 mm)

$C_{18}H_{22}O_7N_4$. Ber. C 45.1, H 6.3, N 16.2.
Gef. » 46.3, 45.1, » 6.3, 6.6, » 16.5, 16.5.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cinnamyliden-malonsäuremethylester in der Hitze konnte ebenfalls noch kein eindeutiges Resultat erhalten werden.

Greifswald, 23. September 1910.

430. Rudolf Fabinyi und Tibor Széki: Über eine leichte Umwandlung des Asarylaldehyds in ein Triphenylmethanderivat.

[Mitteilung a. d. Chemischen Laboratorium d. Kgl. F.-J.-Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor einigen Jahren haben wir in diesen Berichten[1]), sowie auf der 80-sten Versammlung der deutschen Naturforscher und Ärzte in Cöln[2]) darauf hingewiesen, daß der Asarylaldehyd — abweichend von den anderen Aldehyden — mit Organomagnesiumverbindungen nicht normal reagiert. In letzter Zeit haben wir gefunden, daß der Asarylaldehyd sich nicht nur gegen das Grignardsche Reagens, sondern auch in anderen Fällen anomal verhält. Durch ein einfaches Verfahren — durch Erwärmen mit Salzsäure nämlich — kann der Asarylaldehyd in eine Verbindung übergeführt werden, deren Analoga — unseren Kenntnissen nach — aus anderen Aldehyden — unter gleichen Verhältnissen — nicht erhältlich sind.

Nonamethoxy-triphenylmethan.

Werden zum Beispiel 5 g Asarylaldehyd mit 15 ccm 25-prozentig. Salzsäure auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt, so nimmt

[1]) Diese Berichte **39**, 1218 [1906].
[2]) Chem.-Ztg. **1908**, 956; Chem. Zentralbl. **1909**, II, 1829.

das Reaktionsgemisch anfangs grünliche, später eine schöne tiefblaue Färbung an, und gegen Ende der Operation — was gewöhnlich nach drei Stunden der Fall ist — erstarrt das Ganze zu einer schmutzig dunkelbraunen, zusammenhängenden, krystallinischen Masse. — Nach dem Abkühlen und Absaugen der Salzsäure bleibt ein krystallinisches, mit einem amorphen braunen Körper durchsetztes Produkt zurück, von welchem die Krystalle durch verdünnte Lauge größtenteils getrennt werden können. Schließlich werden die Krystalle mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Eisessig, nachher aus heißem Alkohol, mehrmals umkrystallisiert.

Die ganz reine Verbindung bildet schneeweiße Krystalle, welche in verdünnten Laugen oder Säuren gar nicht, in Benzol, Chloroform äußerst leicht, in Alkohol und Eisessig gut löslich sind. — Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie mit prachtvoller blauvioletter Farbe aufgenommen. — Nach längerem Aufbewahren im Chlorcalcium-Exsiccator färben sich die Krystalle an der Oberfläche schwach gelb. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 3 g. Schmp. 184.5°.

Den Analysen, Molekulargewicht- und Methoxylbestimmungen nach hat die Verbindung die empirische Formel $C_{28}H_{34}O_9$ und 9 Methoxylgruppen. Demnach entsteht die Verbindung aus drei Molekulen Asarylaldehyd, unter Austritt von einem Molekul Kohlensäure und einem Molekul H.COH, ohne daß eine Abspaltung von Methoxylgruppen stattgefunden hätte. Die Bildung der Kohlensäure ist bei der Reaktion leicht nachweisbar, während der Formaldehyd — höchst wahrscheinlich — von den in erheblicher Menge entstandenen harzigen Produkten zurückgehalten wird.

0.1978 g Sbst.: 0.4725 g CO_2, 0.1201 g H_2O. — 0.1965 g Sbst.: 0.4716 g CO_2, 0.1146 g H_2O. — 0.1910 g Sbst.: 0.4564 g CO_2, 0.1171 g H_2O.

$C_{28}H_{34}O_9$. Ber. C 65.36, H 6.61.
Gef. » 65.14, 65.45, 65.16, » 6.74, 6.48, 6.81.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege nach Beckmann bestimmt.

Lösungsmittel Urethan.

Sbst.: 0.2415 g,	Urethan: 19.06 g,	Depr. 0.115°.
» 0.4117 »	» 18.87 »	» 0.205°.
» 0.3058 »	» 21.95 »	» 0.15°.

Lösungsmittel Benzol.

Sbst.: 0.3827 g, Benzol: 19.95 g, Depr. 0.195°.

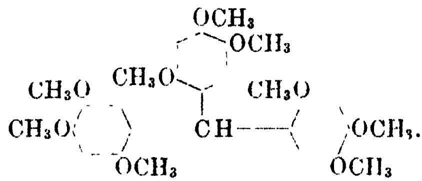
$C_{28}H_{34}O_9$. Ber. Mol.-Gew. 514. Gef. Mol.-Gew. 555, 532, 465, 493.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.1886 g Sbst.: 0.7732 g AgJ — 0.1913 g Sbst.: 0.7835 g AgJ. — 0.2084 g Sbst.: 0.8560 g AgJ.

Ber. OCH_3 54.28. Gef. OCH_3 54.08, 54.03, 54.18[1]).

Die obigen Analysenzahlen, ferner die weiter unten beschriebenen Eigenschaften dieses Körpers, berechtigen uns zu der Annahme, daß in dieser Verbindung drei Oxyhydrochinon-trimethyläther-Moleküle mit einem Methan-Kohlenstoff vereinigt sind. Der Körper muß also ein Triphenylmethan-Derivat sein und zwar das Nonamethoxy-triphenylmethan von der folgenden Konstitutionsformel:



Mit dieser Formel stehen die folgenden Spaltungsprodukte und Derivate im Einklange.

Trimethoxy-nitrobenzol.

Läßt man in eine Eisessiglösung dieses Triphenylmethan-Derivates konzentrierte Salpetersäure langsam eintropfen, so wird die Lösung zuerst intensiv blau, dann dunkelviolett, nach einigen Sekunden hellgelb, und es scheiden sich nach einigem Stehen, besonders schnell beim Reiben die Krystalle des 1.2.5-Trimethoxy-4-nitro-benzols aus (Schmp. 130°). Dieser Nitrokörper ist vollständig identisch mit der Verbindung, welche wir durch Nitrieren der Asaronsäure erhielten[2]).

Einwirkung von Brom auf Nonamethoxy-triphenylmethan.

Tribrom-Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans und Trimethoxy-brombenzol; Spaltungsprodukte des ersteren.

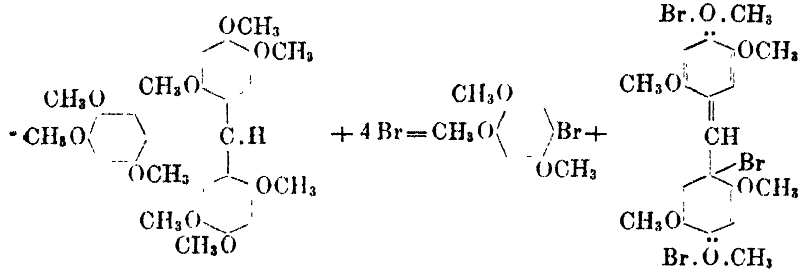
Interessanter noch ist das Verhalten dieses Triphenylmethankörpers gegen Brom. Er hat nämlich die Fähigkeit, sich mit Brom

---

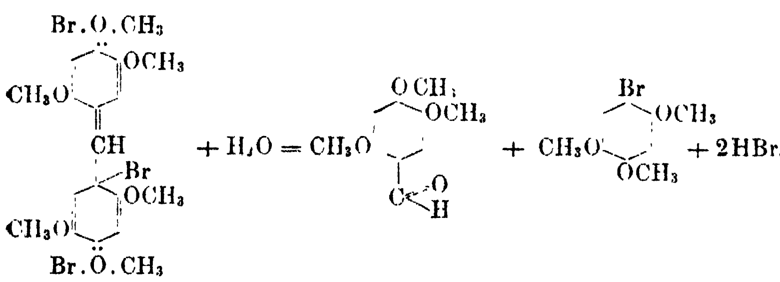
[1]) Wie bekannt, wird bei Verbrennungen von viel Methoxyl-Gruppen enthaltenden Verbindungen, zur Erreichung genauer Resultate, die größte Vorsicht erheischt. Unseren Erfahrungen nach ist das Hauptaugenmerk auf die Erzielung einer möglichst gleichmäßigen und hohen Temperatur der Verbrennungsröhre zu richten, was — insbesondere den oberen Teil der Röhre betreffend — in den gewöhnlichen, mit Gas geheizten Verbrennungsöfen nur schwer gelingt, während die elektrischen Öfen ein viel gleichmäßigeres Erhitzen erlauben und daher den Gasöfen in ähnlichen Fällen vorzuziehen sind.

[2]) Diese Berichte **39**, 3679 [1906].

unter Abspaltung von 1 Mol. Trimethoxybrombenzol zu einem tiefdunkel blauvioletten Additionsprodukte zu vereinigen. Dieses dunkelblauviolette Produkt konnte in krystallisierter und analysierbarer Form isoliert werden. Die Analysen führten zu dem Resultat, daß in diesem Körper ein Hexamethoxy-diphenylmethan-Derivat vorliegt, an welches drei Atome Brom angelagert sind. Die Konstitution dieser salzartigen Additionsverbindung läßt sich durch die — wie aus dem Folgenden ersichtlich, nicht unwahrscheinliche — Annahme einer Umwandlung der Benzolkerne in die chinoide Form erklären und in folgender Weise veranschaulichen:



Zugunsten dieser Auffassung spricht der Umstand, daß diese Additionsverbindung durch Wasser unter Entfärbung in Asarylaldehyd und Trimethoxybrombenzol zerfällt:



Dieses außergewöhnliche Verhalten eines Triphenylmethan-Körpers, daß nämlich die drei Phenylreste am Methan-Kohlenstoff so locker sitzen, wird wohl dadurch begründet sein, daß durch die zum Verknüpfungspunkte in *ortho*-Stellung befindlichen Methoxylgruppen eine sterische Behinderung veranlaßt wird.

Zur Darstellung des Brom-Additionsprodukts löst man 4 g von dem Triphenylmethan-Derivat in 130 g Benzol und gibt 1 ccm Brom, in 20 ccm Benzol gelöst, tropfenweise unter Umschütteln und etwas Abkühlen zu. Man bemerkt schon beim ersten Tropfen eine intensiv

grünlich-blaue Färbung, die bald in dunkelblau-violett übergeht, und nach dem Hinzufügen noch einer kleinen Portion der angegebenen Brommenge beginnt die Ausscheidung der Additionsverbindung. — Sobald die ganze Menge Brom hinzugegeben ist, wird das Benzol von der in sehr feinen Schuppen ausgeschiedenen Additionsverbindung rasch abgesaugt, mit Benzol gewaschen und über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Die Krystalle besitzen eine dunkel blauviolette Farbe und zeigen beim Zusammendrücken Metallglanz; sie lassen sich auch einige Tage lang unverändert aufbewahren.

0.2201 g Sbst.: 0.3102 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.2205 g Sbst.: 0.3165 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.2121 g Sbst.: 0.3038 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.2611 g Sbst.: 0.2495 g AgBr. — 0.3469 g Sbst.: 0.3322 g AgBr. — 0.2955 g Sbst.: 0.2817 g AgBr.

$C_{19}H_{23}O_6Br_3$.

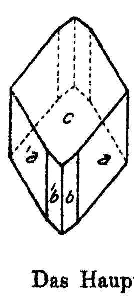
Ber.	C 38.84,	H 3.93,	Br 40.88.
Gef.	» 38.43, 39.14, 39.06,	» 4.03, 4.53, 4.37,	» 40.67, 40.74, 40.56.

Läßt man die von diesem Additionsprodukt abgesaugte Benzollösung vollständig abdunsten, so bleiben gut ausgebildete, grünlichbraune Krystalle zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol farblos werden. Schmp. 54.5°.

Den Analysen nach ist diese Verbindung das 1.2.5-Trimethoxy-4-brom-benzol.

0.2304 g Sbst.: 0.3692 g CO_2, 0.0956 g H_2O. — 0.2175 g Sbst.: 0.3472 g CO_2, 0.0934 g H_2O. — 0.2220 g Sbst.: 0.1695 g AgBr. — 0.2240 g Sbst.: 0.1705 g AgBr.

$C_9H_{11}O_3Br$.	Ber.	C 43.75,	H 4.45,	Br 32.38.
	Gef.	» 43.70, 43.53,	» 4.61, 4.77,	» 32.48, 32.39.



Hr. Doktorand Johann Bodnár hatte die Freundlichkeit, die folgenden krystallographischen Messungen an den wohlausgebildeten Krystallen des Trimethoxybrombenzols auszuführen. Seinen Bestimmungen zufolge krystallisiert diese Verbindung im monoklinen System.

'a ∡ a =	113° 38'	c = 001 . . .	(0 P)
'a ∡ 'b =	19° 41'	a = 120 . . .	(∞P̄2)
β =	50° 56'	b = 110 . . .	(∞ P)
a:b =	0.97506 : 1		

Das Hauptprisma ist nicht an jedem Krystalle gut ausgebildet

Wir halten es nicht für überflüssig, zu bemerken, daß diese Reaktion, nämlich die Spaltung des Triphenylmethan-Derivats durch Brom in die angeführten zwei Körper schon bei Anwendung von geringen Mengen Brom beginnt.

Trimethoxy-brom-benzol aus Asaronsäure.

Man kann dieses letztere Bromprodukt noch leichter und mit quantitativer Ausbeute aus der Asaronsäure erhalten.

Zu seiner Gewinnung löst man 12 g Asaronsäure in ca. 70 ccm Eisessig und versetzt diese Lösung — unter fortwährender Abkühlung — tropfenweise mit einem Gemisch von 3 ccm Brom und 25 ccm Eisessig, was eine rasch zunehmende Dunkelung der Flüssigkeit und Entwicklung von Kohlensäure verursacht. — Zum Schluß wird das ganze Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und vorsichtig mit Sodalösung neutralisiert, wobei sich das Trimethoxybrombenzol in kleinen, weißen Krystallen ausscheidet. Zur Analyse wurde es ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es in sehr schön ausgebildeten Rhomben gewonnen werden kann. — Der Schmp. (54.5°) hat sich auch bei der Mischprobe nicht verändert.

Trimethoxy-brom-benzol aus Oxyhydrochinon-trimethyläther.

Wie wir gefunden haben, kann das im Oxyhydrochinon-trimethyläther zu einer Methoxygruppe in *para*-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Brom leicht ersetzt werden. Wir konnten aus dem Oxyhydrochinon-trimethyläther — gleichfalls in Eisessiglösung — ein mit dem beschriebenen vollkommen identisches Trimethoxybrombenzol in sehr guter Ausbeute erhalten. Schmp. 54.5°.

Brom-Additionsprodukt des Trimethoxy-brom-benzols.

Bei der weiteren Einwirkung von Brom auf diese Verbindung bildet sich auch ein Brom-Additionsprodukt. — Dieser Körper ist erhältlich, indem man auf eine Lösung des Monobrom-oxyhydrochinontrimethyläthers in Benzol mit überschüssigem Brom einwirkt. Die ausgeschiedenen dunkelblauen, glänzenden Krystalle werden möglichst schnell von der Flüssigkeit getrennt und im Vakuum getrocknet. Sie lassen sich nicht einmal kurze Zeit unverändert aufbewahren und entwickeln schon nach raschem Trocknen im Vakuum, an die Luft gebracht, Nebel von Bromwasserstoff. Dennoch haben wir mit einem frisch bereiteten Präparat eine Brombestimmung ausführen können. — Die annähernden Zahlen lassen vermuten, daß das Trimethoxybrombenzol nur ein Bromatom aufgenommen hat.

0.2490 g Sbst.: 0.2768 g AgBr.

$C_9H_{11}O_3Br_2$. Ber. Br 48.90. Gef. Br 47.30.

Behandelt man dieses Additionsprodukt mit Wasser, so bildet sich das Trimethoxybrombenzol unverändert zurück.

Trimethoxy-dibrom-benzol.

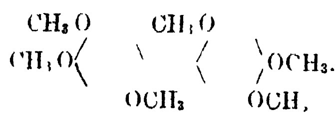
Fugt man zu einer Losung des Trimethoxybrombenzols in Benzol so viel Brom, bis das anfangs ausgeschiedene Additionsprodukt wieder in Lösung gegangen ist, so entsteht ein Trimethoxydibrombenzol. — Zur Reinigung dieses Körpers wurde die benzolische Losung mehrmals mit Sodalösung ausgeschuttelt, von der wäßrigen Schicht getrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Benzols blieben schone, lange, weiße Nadeln zuruck, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 61° schmolzen. Die Krystalle werden von konzentrierter Schwefelsäure nur schwach gefarbt.

0.2139 g Sbst.: 0.2586 g CO_2, 0.0584 g H_2O — 0.2197 g Sbst: 0.2555 g AgBr — 0.2535 g Sbst: 0.2945 g AgBr.

$C_9H_{10}O_3Br_2$ Ber. C 33.12, H 3.06, Br 49.07.
Gef. » 32.97, » 3.03, » 49.21, 49.20.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl.

Das 1.2.5-Trimethoxy-4-brom-benzol liefert beim Erwarmen mit Kupfer nach der Methode von Ullmann das 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenyl:



Um diese Verbindung darzustellen, haben wir das Trimethoxy-brombenzol in einem Paraffinbade auf 250° erhitzt und dann das gleiche Gewicht von fein verteiltem Kupfer eingetragen. Die Temperatur wurde langsam bis auf 270° gesteigert und eine Viertelstunde lang auf dieser Hohe erhalten. Das Kupfer verliert seinen Glanz, und die Masse wird teilweise fest. Nach dem Erkalten zieht man die neue Verbindung mit vielem heißen Alkohol aus und konzentriert dann die Losung. Das ausgeschiedene Rohprodukt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 180°. Die Krystalle werden beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure schmutzig-grun gefärbt.

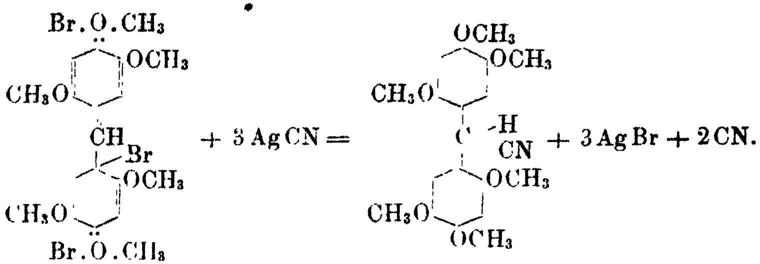
0.2044 g Sbst.: 0.4837 g CO_2, 0.1213 g H_2O. — Methoxylbestimmung nach Zeisel: 0.2084 g Sbst.: 0.8712 g AgJ. — 0.2302 g Sbst.: 0.9675 g AgJ.

$C_{18}H_{22}O_6$. Ber. C 64.67, H 6.58, OCH_3 55.68.
Gef. » 64.53, » 6.59, » 55.14, 55.44.

Das Hexamethoxy-diphenyl liefert wie die oben beschriebene Trimethoxybromverbindung mit Brom auch ein sehr unbeständiges, dunkel grünlichblaues, nicht analysierbares Additionsprodukt.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethoxy-diphenylacetonitril.

In dem Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans können die Bromatome mittels Cyansilber eliminiert und ein Bromatom durch die Cyangruppe ersetzt werden, ohne daß eine Spaltung des Moleküls stattfindet. Es bildet sich Hexamethoxy-diphenyl-acetonitril nach der folgenden Gleichung:



Zum Studium des Verlaufs dieser Reaktion wurde das frisch bereitete Additionsprodukt des Hexamethoxy-diphenylmethans in Benzol suspendiert und mit der zehnfachen Menge an fein verteiltem Cyansilber gemischt. Nach einigem Stehen ist der blauviolette, unlösliche Teil hell blaugrau geworden und das vorher suspendierte Salz mit schwach gelber Farbe vollständig in Lösung gegangen. Nach dem Abfiltrieren des aus Cyansilber und Bromsilber bestehenden Gemisches und Verdunsten des Benzols blieb eine durchsichtige, gelbe Masse zurück, aus welcher sich nach dem Behandeln mit Alkohol feine Kryställchen ausschieden. Aus Alkohol wird das Produkt in schönen, kleinen, weißen Blättchen erhalten, die bei 155° schmelzen.

0.2047 g Sbst.: 0.4794 g CO_2, 0.1112 g H_2O. — 0.1743 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 722 mm). — 0.2294 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{20}H_{23}O_6N$. Ber. C 64.34, H 6.16, N 3.84.
Gef. » 63,87, » 6.03, » 4.02, 4.00.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.2486 g Sbst.: 0.9315 g AgJ.
Ber. OCH_3 49.86. Gef. OCH_3 49.42.

Einwirkung von Salzsäure auf Nonamethoxy-triphenylmethan.

Das Nonamethoxy-triphenylmethan wird nicht nur durch Brom, sondern auch durch Salzsäure angegriffen. Während jedoch das Nonamethoxy-triphenylmethan in Benzollösung unter Aufnahme von 3 Atomen Brom in zwei verschiedene Bromverbindungen gespalten wird, konnten wir bei der Einwirkung von Salzsäure nur zu einem Additionsprodukt gelangen, welches sich bei einstündiger Behandlung der Lösung des

Ausgangskörpers in Benzol mit Salzsäuregas in tiefblauen, klumpig zusammenhängenden Krystallen ausscheidet. In der von diesem Körper abfiltrierten Lösung konnte in keinem Falle ein weiteres Chlorderivat aufgefunden werden. Wir erhielten daraus immer nur einen gewissen Teil an unveränderter Muttersubstanz zurück.

Daß wir es in der mit Salzsäure gewonnenen Verbindung mit einem Additionsprodukt, höchstwahrscheinlich einem Oxoniumsalz, zu tun haben, geht daraus hervor, daß der neue Körper seine dunkelblaue Farbe bei Berührung mit Wasser sofort verliert und in eine weiße, flockige Substanz übergeht, welche, aus Alkohol krystallisiert, bei 115—116° schmilzt, also mit der Ausgangssubstanz nicht identisch ist. — Sie zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure eine prachtvolle blaue Färbung.

Die nähere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus.

Kolozsvár, September 1910.

431. C. Paal und Christian Hohenegger: Über die Adsorption des Acetylens durch kolloidales Palladium.

[Mitteilung aus dem Pharmaz.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Palladochlorid erhielt Makowka[1]) einen als Palladium-acetylen bezeichneten Niederschlag C_4H_5OClPd, der jedoch, wie schon aus seiner Zusammensetzung hervorgeht, keineswegs eine einfache Vereinigung des Palladiums mit Acetylen darstellt, sondern nach Makowkas Untersuchung als Pallado-chlor-butyraldehyd: $CH_3.CH—CCl.C<^{H}_{O}$ (CH und CCl über Pd verbunden), aufzufassen ist.

Über das Verhalten des elementaren Palladiums gegen Acetylen ist dagegen unseres Wissens nichts bekannt. Als wir im Anschluß an verschiedene, zum Teil schon mitgeteilte Versuche über die Hydrogenisation ungesättigter, organischer Verbindungen[2]) mit kolloidalem Palladium und Wasserstoff auch das Acetylen der katalytischen Reduktion unterwarfen, worüber später berichtet werden

---

[1]) Diese Berichte **41**, 824 [1908].

[2]) Diese Berichte **38**, 1406 [1905]; **40**, 2209 [1907]; **41**, 2273, 2282 [1908]; **42**, 1541, 1553, 2239, 3930 [1909]; **43**, 243 [1910].

soll, beobachteten wir, daß das nach Paal und Amberger[1]) dargestellte kolloidale Palladium als flüssiges Hydrosol große Mengen von Acetylen aufzunehmen vermag. Die Adsorptionsfähigkeit des kolloidalen Palladiums für Acetylen übertrifft sogar noch beträchtlich das von Paal und Gerum[2]) bestimmte Aufnahmevermögen dieses Metalls im Hydrosol-Zustand für Wasserstoff.

Die Versuche zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens der flüssigen Palladiumhydrosole für Acetylen geschah in derselben Art, wie von Paal und Gerum die Adsorption des Wasserstoffs durch Palladiumhydrosol ermittelt worden war (loc. cit.).

Wie der Wasserstoff, so wird auch das Acetylen vom Palladiumhydrosol anfangs rasch adsorbiert. Während aber die Löslichkeit des ersteren Gases in Wasser und wäßrigen Lösungen so gering ist, daß sie keinen nennenswerten Einfluß auf den Gang der Adsorption auszuüben vermag, wird das Acetylen nicht nur vom Palladium adsorbiert, sondern auch von dem als Lösungsmittel für das Kolloid dienenden Wasser reichlich gelöst. Bei Zimmertemperatur (15—20°) löst reines Wasser ein ihm gleiches Volumen Acetylen. Wir haben bei unseren Bestimmungen von der Gesamtmenge des vom Palladiumhydrosol aufgenommenen Acetylens einen dem Volumen der angewandten Palladiumlösung gleichen Betrag in Abzug gebracht und nur den Rest als vom Palladium adsorbiert angesehen. Da aber bekanntlich wäßrige Lösungen, sofern die darin gelösten Substanzen gegen das zu lösende Gas chemisch indifferent sind, in der Regel ein geringeres Lösungsvermögen zeigen als reines Wasser, und da bei unseren Versuchen die Adsorptionsverbindung des kolloidalen Palladiums mit protalbinsaurem Natrium (loc. cit.) verwendet wurde, so werden die damit hergestellten wäßrigen Lösungen voraussichtlich weniger Acetylen lösen als die gleiche Menge reines Wasser. Die von uns ermittelten Werte für das Adsorptionsvermögen des kolloidalen Palladiums gegen Acetylen sind daher sicher eher zu niedrig als zu hoch. Genauere Werte werden sich erzielen lassen, wenn die Löslichkeit des Acetylens in wäßrigen Lösungen von protalbinsaurem Natrium in den bei unseren Versuchen angewandten Konzentrationen der flüssigen Palladiumsole bestimmt sein wird, was noch geschehen soll.

Während die Adsorption des Wasserstoffs durch Palladiumhydrosol nach den Versuchen von Paal und Gerum (loc. cit.) spätestens nach 40 Stunden beendigt ist, dauert dieser Vorgang beim Acetylen

[1]) Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905].
[2]) Diese Berichte **41**, 805 [1908].

mehrere Tage. Wenn die Adsorption des Acetylens bei Zimmertemperatur zu Ende ist, werden unter dem Einfluß von Wärme (40—70°) und geringem Druck neue Mengen des Gases von Palladium aufgenommen, die auch nach Herstellung der ursprünglichen Temperatur- und Druckverhältnisse vom Metall nicht mehr abgegeben werden. Eine Erklärung für dieses auffallende Verhalten fand sich in der Beobachtung, daß das Acetylen vom kolloidalen Palladium nicht nur adsorbiert, sondern zum Teil in flüchtige und nicht flüchtige, flüssige und feste Polymerisations- oder Kondensationsprodukte umgewandelt wird. Dieser Vorgang vollzieht sich nur langsam und wird offenbar durch Wärme und Druck befördert. Ist ein Teil des adsorbierten Acetylens kondensiert, so werden neue Mengen des Gases wieder vom Metall aufgenommen, bis schließlich ein Endzustand erreicht ist.

Was die vorerwähnten, infolge von Verdichtung des Acetylens auf dem Palladium entstandenen Umwandlungsprodukte betrifft, so konnten sie bis jetzt nur in einer zur Untersuchung ganz unzureichenden Menge teils durch Destillation mit Wasserdampf, teils durch Ausschütteln mit Äther erhalten werden. Ob aus dem adsorbierten Acetylen auch gasförmige Umwandlungsprodukte entstehen, bleibt noch zu untersuchen.

Läßt man die mit Acetylen beladenen Palladiumhydrosole an der Luft stehen, so geben sie, besonders rasch in der Wärme, das adsorbierte, chemisch nicht veränderte Acetylen wieder ab. Werden diese Palladiumsole dann wieder in eine Acetylen-Atmosphäre gebracht, so adsorbieren sie nur mehr wenig Gas. Diese Schwächung des Adsorptionsvermögens der Palladiumsole ist jedenfalls auf die festen, nicht flüchtigen, aus dem adsorbierten Acetylen entstandenen Umwandlungsprodukte zurückzuführen, welche die Palladiumpartikelchen einhüllen. Selbst wenn das mit Acetylen beladene Palladiumsol behufs Entfernung der Acetylen-Kondensationsprodukte erwärmt, mit Äther ausgeschüttelt und dann angesäuert wird, wobei die Adsorptionsverbindung des festen Palladiumsols mit freier Protalbinsäure ausfällt, so zeigt diese Fällung, wenn sie durch etwas Natronlauge enthaltendes Wasser wieder in das flüssige Sol verwandelt wird, für Acetylen nur mehr geringe Adsorptionsfähigkeit.

In Analogie mit dem auf Palladium verdichteten und dadurch reaktionsfähig gewordenen Wasserstoff zeigt auch das adsorbierte Acetylen erhöhte Reaktionsfähigkeit, wie aus der Entstehung der vorerwähnten Umwandlungsprodukte hervorgeht. Ob diese Substanzen ausschließlich durch Polymerisation entstehen, oder ob daran auch das

vorhandene Wasser beteiligt ist, konnte bis jetzt aus Mangel an zur Analyse hinreichenden Mengen dieser Produkte nicht entschieden werden.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß es auf diesem Wege gelingen wird, das Acetylen mit anderen reaktionsfähigen Verbindungen zu kondensieren.

Adsorptionsversuche in der Gasbürette.

I. Dieser und die beiden folgenden Versuche wurden in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette unter Anwendung eines nach Paal-Amberger (l. c.) dargestellten, 53.6 % Palladium enthaltenden Präparats ausgeführt. Vor jedem Versuch wurde die Bürette ein- bis zweimal mit Acetylen ausgespült. Das aus Calciumcarbid entwickelte Acetylen wurde durch Waschen mit einer Schwefelsäure enthaltenden Kupfersulfatlösung gereinigt. Bezüglich der Details der Versuchsausführung verweisen wir auf die schon erwähnte Mitteilung von Paal und Gerum (S. 808).

Die Gasbürette enthielt zu Anfang des Versuchs 30 ccm 96-proz. Acetylen. In die Bürette wurden dann 0.0932 g des kolloidalen Palladiums (= 0.05 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, unter Vermeidung des Luftzutritts eingesaugt. Lösung und Adsorption des Gases begannen schon während des Einsaugens. Die Bürette wurde dann annähernd horizontal gelegt und geschüttelt, zeitweilig unter Druck. Nach 145 Minuten blieb das Gasvolumen anscheinend konstant.

Bringt man von den angewandten 30 ccm Acetylen 10 ccm für die Löslichkeit des Gases in der wäßrigen Palladiumlösung in Abzug, so bleiben als Anfangsvolum 20 cm Gas (16°, 734 mm) = 17.9 ccm (0°, 760 mm). Das Endvolumen betrug 12.2 ccm = 10.9 ccm (0°, 760 mm). Es wurden somit 7 ccm = 0.0081854 g Acetylen adsorbiert.

II. Angewandt 0.1864 g kolloid. Pd (= 0.1 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Die Gasbürette enthielt 40 ccm 97-proz. Acetylen. Von Zeit zu Zeit wurde die Bürette geschüttelt.

Zeit in Minuten	1	2	3	4	6	11	18	109
Adsorb. C_2H_2 in ccm [1]) . .	13.4	17.6	19.4	20.4	21.4	21.8	23.2	25
Zeit in Minuten	119	924	1254	1714	2454	2844	3500	
Adsorb. C_2H_2 in ccm [1]) . .	25.6	29.4	32	33.6	34.2	35.6	36.6	

Nach fast 2½-tägiger Versuchsdauer waren noch 3.4 ccm Gas unabsorbiert. Auf Normalvolumina reduziert, ergeben sich folgende Werte: Anfangsvolum 40 ccm, davon abgezogen 10 ccm in Lösung gegangenes Acetylen = 30 ccm (18°, 734 mm) = 26.52 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 3.4 ccm

[1]) Die einzelnen, in der obigen Zahlenreihe angegebenen Volumina des gelösten und adsorbierten Gases sind in diesem und soweit solche Volumina in den folgenden Versuchen angegeben sind, nicht auf Normalvolumina reduziert. Dies geschieht nur für die Anfangs- und Endvolumina.

(15°, 738 mm) = 3.0 ccm (0°, 760 mm), somit adsorbiert 23.52 ccm Acetylen. Es wurden dann nochmals 15 ccm Acetylen in die Bürette gegeben, worauf innerhalb von weiteren 3 Tagen noch 3 ccm Gas (unkorrig.) verschwanden. Anfangsvolumen 18.4 ccm (17.5°, 738 mm) = 16 46 ccm (Norm.-Vol.). Endvolumen 15.4 ccm (18°, 733 mm) = 13.6 ccm (Norm.-Vol.), somit adsorbiert 2.86 ccm C_2H_2. In 5½ Tagen sind also von 0.1 g Pd 23 52 + 2.86 = 26.38 ccm = 0.030847 g Acetylen aufgenommen worden.

IIIa. Die unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellten Palladiumpräparate nehmen im Laufe der Zeit sowohl in Lösung als auch in festem Zustande etwas Sauerstoff aus der Luft auf [1]). Um zu prüfen, ob ein Gehalt des Palladiums an Sauerstoff auf den Gang der Acetylen-Adsorption von Einfluß sei, haben wir das Palladiumhydrosol vor dem Versuch einige Zeit in der Gasburette mit Wasserstoff behandelt.

0.2796 g kolloid. Pd (= 0.15 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst, wurden in die Wasserstoff enthaltende Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) eingesaugt. Nach 5 Stunden waren 19.2 ccm Wasserstoff (14°, 739 mm) = 17.1 ccm (Norm.-Vol.) verschwunden, die teils zur Umwandlung des vom Palladium aufgenommenen und des im Losungsmittel vorhandenen Luftsauerstoffs in Wasser gedient hatten, teils vom Palladium als Palladiumwasserstoff adsorbiert worden waren. Der überschüssige Wasserstoff wurde hierauf aus der Bürette herausgedrückt und, um möglichst auch einen Teil des adsorbierten Wasserstoffs zu entfernen, durch Senken des Niveaurohres in der Burette Barometerleere hergestellt. Durch viermaliges Evakuieren gelang es, eine kleine Menge des adsorbierten Wasserstoffs — 1.4 ccm (14°, 739 mm) — zu beseitigen. Nun wurden 60 ccm 98-proz. Acetylen eingeführt und die horizontal gelegte Bürette unter zeitweiligem Schütteln 95.5 Stunden sich selbst überlassen.

Anfangsvolumen 60 — 10 = 50 ccm (14°, 737 mm) = 45.4 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen 5.4 ccm (18°, 737 mm) = 4.8 ccm (0°, 760 mm). Adsorbiert 40.6 ccm = 0.047475 g Acetylen.

IIIb. Da in der mit dem Acetylen in Berührung gebrachten Palladiumlösung infolge der vorangehenden Behandlung mit Wasserstoff das Metall als Palladiumwasserstoff-Hydrosol vorhanden war, so mußte ein dem Wasserstoffgehalt entsprechender Teil des Acetylens zu Äthylen, teilweise vielleicht auch zu Äthan reduziert worden sein. Da diese Gase sich in Wasser weit weniger als Acetylen lösen, so waren sie hauptsächlich im Gasrest vorhanden. Nachdem dieser entfernt worden war, haben wir nochmals Acetylen eingeführt, um zu prüfen, ob das Palladium schon mit dem Gas gesättigt sei. Tatsächlich fand noch geringe Adsorption statt. Die Einwirkung dauerte 110 Stdn. Anfangsvolumen = 40 ccm (18°, 737 mm) = 35.52 ccm (0°, 760 mm). Endvolumen = 30.8 ccm (18°, 727 mm) = 27.6 ccm (0°, 760 mm). Es waren somit noch weitere 7.9 ccm, im ganzen also 48.5 ccm = 0.05671 g Acetylen vom Palladium adsorbiert worden.

[1]) Diese Berichte **38**, 1405 [1905].

Nach beendigtem Versuch wurde die Palladiumacetylenlösung mehrmals mit wenig Äther ausgeschüttelt und der Äther bei Zimmertemperatur verdunstet. Es blieb eine kleine Menge eines halbfesten, gelblichen, amorphen Rückstandes von eigenartigem, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch. Nach längerem Stehen verschwand der Geruch, der offenbar einem schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtigen Körper angehörte. Der geruchlose, etwas fester gewordene Rückstand löste sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Wasser.

Adsorptionsversuche im Schüttelrohr[1]).

Die Anwendung des »Schüttelrohrs«, das von Paal und Gerum (l. c.) zur Bestimmung des vom Palladium-Sol und -Schwarz adsorbierten Wasserstoffs benutzt worden war und das sich in der Folge auch bei der katalytischen Hydrogenisation organischer Verbindungen bewährte (l. c.), ermöglichte uns, die Adsorption des Acetylens durch Palladiumsol unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Wärme messend zu verfolgen.

Für die Versuche wurde das Schüttelrohr mit Wasser gefüllt, dieses durch gereinigtes Acetylen verdrängt und dann längere Zeit das Gas durchgeleitet, die beiden Hähne geschlossen und das Rohr mit der Gasbürette (Quecksilber als Sperrflüssigkeit) verbunden, die ebenfalls gereinigtes Acetylen enthielt. Nachdem der Hahn der Gasbürette und der zu dieser führende Hahn des Schüttelrohres geöffnet worden waren, wurde das Gasvolumen in der Bürette abgelesen, hierauf durch Senken des Niveaurohres ein schwaches Vakuum hergestellt und die Palladiumlösung in das Schüttelrohr eingesaugt. Adsorption und Lösung des Acetylens begannen sofort. Von Zeit zu Zeit wurde die Abnahme des Gases an der Bürette abgelesen. War der Inhalt einer Bürette verbraucht, so wurde eine neue angesetzt. Wenn bei gewöhnlicher Temperatur und Druck und beim Schütteln[2]) keine Aufnahme von Gas mehr stattfand, so wurde unter gelindem Druck und Wärme weiter geschüttelt. Das Erwärmen geschah durch eine kleine, unter dem Schüttelrohr aufgestellte Flamme. Die Temperatur betrug höchstens 60—70°.

IVa. Angewandt 0.2796 g kolloidales Palladium (= 0.15 g Pd), in 10 ccm Wasser gelöst. Das Acetylen war 98-prozentig. Lösung und Adsorption gingen anfangs unter Schütteln rasch, allmählich langsamer vor sich, schließlich trat nur unter Einwirkung von Druck und Wärme Adsorption ein.

Zeit in Minuten:	2	4	8	13	20	30	40	100	205.
Acetylen in ccm:	20.8	25.6	29.2	30.6	33 4	35	36.8	38	41.4.

[1]) Diese Berichte **41**, 813 [1908].

[2]) Zum Zweck des Schüttelns war das Rohr mit einer Hugershoffschen Schüttelvorrichtung verbunden.

Der Versuch dauerte 188 Stunden. Anfangsvolumen 80 — 10 = 70 ccm (17.5°, 739 mm) = 62 65 ccm (0°, 760 mm), Endvolumen 3.4 ccm (16°, 739 mm) = 3.0 ccm (0°, 760 mm), somit vom Palladium adsorbiert 59.65 ccm = 0.06973 g Acetylen.

IVb. Nach dem Versuch wurde das Palladiumsol aus dem Schüttelrohr herausgespült, zur Vertreibung des Acetylens und flüchtiger Kondensationsprodukte kurze Zeit gekocht, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, die ausfallende Adsorptionsverbindung von festem Palladiumsol und freier Protalbinsäure ausgewaschen, in wenig Wasser suspendiert und durch ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge wieder in kolloidale Lösung gebracht. Die auf 10 ccm verdünnte Lösung haben wir dann in der Gasbürette mit Acetylen behandelt, um zu prüfen, ob das Adsorptionsvermögen des Palladiums für das Gas durch den vorhergehenden Versuch irgendwie beeinflußt worden sei.

Nach Abzug von 10 ccm für das in Lösung gegangene Acetylen betrug die Menge des adsorbierten Gases nur 7.32 ccm (0°, 760 mm).

Die Adsorptionsfähigkeit des kolloidalen Palladiums war also durch den vorhergehenden Versuch sehr herabgesetzt worden, jedenfalls infolge von Umhüllung der Palladiumpartikelchen durch die aus dem Acetylen entstandenen, nicht flüchtigen Kondensationsprodukte.

V. Um die Menge der während der Adsorption entstandenen, nicht flüchtigen Kondensationsprodukte zu bestimmen, haben wir wieder 0.2796 g kolloidales Palladium (= 0.15 g Pd) im Schüttelrohr während 40 Stunden unter zeitweiligem Schütteln und schwachem Druck, aber ohne Anwendung von Wärme, mit Acetylen behandelt.

Die Menge des adsorbierten Acetylens betrug 51.4 ccm (0°, 760 mm) = 0.0601 g.

Der Inhalt des Schüttelrohrs wurde dann quantitativ in eine gewogene Platinschale gebracht, die Lösung bei gelinder Wärme verdunstet und mehrere Wochen im evakuierten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die Gewichtszunahme betrug 0.0219 g = 18.7 ccm = 36.4 % des adsorbierten Acetylens.

VIa. Der Versuch wurde mit 1.963 g eines 50.5 % Pd enthaltenden Präparats (= 1 g Pd), in 40 ccm Wasser gelöst, angestellt. Das Acetylen war 98-prozentig. In den ersten 38 Minuten verschwanden 110 ccm C_2H_2, von denen 40 ccm gelöst, 70 ccm adsorbiert worden waren. Im Laufe von 141 Stunden wurden unter zeitweiligem Schütteln[1]), zuerst bei gewöhnlichem Druck, dann bei schwachem Überdruck, aber ohne Erwärmen, 177 ccm (0°, 760 mm) = 0.207 g Acetylen vom Palladiumsol adsorbiert.

Nach beendigtem Versuch wurde das Palladiumhydrosol aus dem Schüttelrohr herausgespült und behufs Isolierung flüchtiger Konden-

[1]) Über Nacht unterblieb in allen Versuchen das Schütteln.

sationsprodukte der Destillation unterworfen. Das wäßrige Destillat enthielt nur minimale Mengen einer öligen Flüssigkeit, die den schon erwähnten kohlenwasserstoffähnlichen Geruch besaß. Eine Isolierung der Substanz war wegen ihrer allzu geringen Quantität und ihrer großen Flüchtigkeit nicht möglich. Der Destillationsrückstand wurde viermal mit wenig Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterblieb ein sich fettig anfühlender, nach einigem Stehen geruchlos werdender, amorpher Körper, dessen Gewicht nur 0.007 g betrug.

VIb. Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die Palladiumlösung wie in Versuch IVb mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, der Niederschlag in wenig Natronlauge gelöst, wieder auf 40 ccm verdünnt und neuerdings im Schüttelrohr mit 98-prozentigem Acetylen behandelt. Die Einwirkung dauerte 14½ Tage, wobei von Zeit zu Zeit teils mit, teils ohne Anwendung von Druck und Wärme geschüttelt wurde. Die in dieser Zeit vom Palladium adsorbierte Acetylenmenge betrug 91.2 ccm (0°, 760 mm) = 0.10644 g. Es hatte also durch den vorhergehenden Versuch VIa eine Verminderung der Adsorptionsfähigkeit stattgefunden.

VII. Bei diesem Versuch ließen wir das Acetylen auf eine Lösung des kolloidalen Palladiums in Glycerin einwirken. Um die Menge des vom Pd adsorbierten Gases bestimmen zu können, mußten wir vorher die Löslichkeit des Acetylens in Glycerin bei Zimmertemperatur ermitteln. Die Löslichkeitsbestimmung geschah in dem mit Gasbürette verbundenen, mit 98-procentigem Acetylen gefüllten Schüttelrohr, in welches 10 ccm Glycerin eingesaugt wurden. Das Gas blieb 2½ Tage unter gelegentlichem Schütteln mit und ohne Druck mit dem Glycerin in Berührung. Vor der letzten Ablesung war längere Zeit ohne Anwendung von Druck geschüttelt worden. 10 ccm Glycerin lösten 13.5 ccm Acetylen (16°, 741 mm).

Für den Adsorptionsversuch kamen 0.1864 g des 53.6-prozentigen Präparats (= 0.1 g Pd) in Anwendung. Da sich die Paal-Ambergerschen Palladiumpräparate in reinem Glycerin nur langsam lösen, wurde das Palladiumglycerosol durch vorhergehendes Lösen des Präparats in wenig Wasser, Zugabe von 10 ccm Glycerin und Einengen des Gemisches auf 10 ccm dargestellt. Das Glycerosol wurde dann in den mit Acetylen beschickten Schüttelapparat eingesaugt.

Das Anfangsvolumen betrug abzüglich 13.5 ccm für das vom Glycerin gelöste Gas = 52.3 ccm (15°, 741 mm) = 47.05 ccm (0°, 760 mm). Nach 44-stündiger Einwirkung unter Schütteln, ohne Wärme und Druck, ergab sich als Endvolumen 29.4 ccm (17°, 743 mm) = 26.45 ccm (0°, 760 mm). Adsorbiertes Acetylen = 20.06 ccm (Norm.-Vol.) = 0.023457 g.

In der nachstehenden Tabelle sind die aus den Versuchen sich ableitenden zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den angewandten Palladiummengen und dem davon adsorbierten Acetylen zusammengestellt.

Nr.	Versuchsdauer	Gewicht des angewandten Pd g	adsorbiertes C_2H_2 (0°, 760 mm) ccm	Gewicht des adsorbierten C_2H_2 g	adsorbiertes C_2H_2 auf 100 Teile Pd	Moleküle C_2H_2 auf 1 Atom Pd	Volumina C_2H_2 auf 1 Volumen Pd
I	2h 25'	0.05	7	0.008185	16.37	0.67 : 1	1651 : 1
II	132h	0.1	26.38	0.030847	30.84	1.26 : 1	3110 : 1
III a + b	205h 30'	0.15	48.5	0.05671	37.82	1.54 : 1	3816 : 1
IVa	188h	0.15	59.65	0.06973	46.49	1.90 : 1	4690 : 1
V	40h	0.15	51.4	0.0601	40.06	1.64 : 1	4044 : 1
VIa	141h	1.0	177	0.207	20.7	0.85 : 1	2088 : 1
VIb	348h	1.0	91.23	0.10664	10.66	0.44 : 1	1075 : 1
VII	44h	0.1	20.06	0.023457	23.46	0.96 : 1	2365 : 1

Wie aus der vorletzten Spalte obiger Tabelle ersichtlich ist, handelt es sich bei der Aufnahme des Acetylens durch das kolloidale Palladium nicht um eine chemische Verbindung, sondern um einen Adsorptionsvorgang. Die vom Palladium adsorbierten Acetylenmengen schwanken je nach den Versuchsbedingungen innerhalb weiter Grenzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

432. C. Paal und Christian Hohenegger: Über die Adsorption des Acetylens durch Palladiumschwarz.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Im Anschlusse an die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuche haben wir auch das Verhalten des Acetylens gegen fein verteiltes Palladium untersucht und gefunden, daß es wie das kolloidale Palladium große Mengen des Gases zu adsorbieren vermag. Die Versuche wurden in dem mit Gasbürette verbundenen »Schüttelrohr«[1]) ausgeführt in derselben Art, wie Paal und Gerum das Aufnahmevermögen des in Wasser suspendierten Palladiumschwarz für Wasserstoff[2]) bestimmt hatten.

Beim ersten Versuch haben wir das Palladium in einer verdünnten, wäßrigen Lösung von protalbinsaurem Natrium, beim zweiten Versuch in ammoniakhaltigem Wasser und beim dritten Versuch in wäßrigem Alkohol suspendiert, um zu prüfen, ob das am Palladium verdichtete

[1]) Diese Berichte 41, 813 [1908]. [2]) Diese Berichte 41, 818 [1908].

Acetylen mit den im Wasser gelösten Substanzen in Reaktion treten würde, was sich durch eine über die beim kolloidalen Palladium gefundenen Werte erhöhte Adsorption des Gases hätte bemerklich machen müssen. In allen drei Versuchen wurden annähernd gleiche Mengen Acetylen vom Palladium adsorbiert, welche die beim kolloidalen Palladium ermittelten Acetylen-Quantitäten nicht übertrafen. Auch das am Platinschwarz verdichtete Acetylen wird zum Teil in die schon in der vorhergehenden Mitteilung erwähnten Polymerisations- oder Kondensationsprodukte (vielleicht unter Mitwirkung des Wassers?) übergeführt, deren Menge aber noch geringer war, als bei Anwendung von Palladiumhydrosol. Die Ausführung der Versuche geschah, wie in der vorstehenden Mitteilung angegeben.

I. Versuch. In das mit 97-prozentigem Acetylen gefüllte und mit Gasbürette verbundene Schüttelrohr wurde eine Lösung von 0.1 g protalbinsaurem Natrium in einigen ccm Wasser, in welchem 0.1 g Palladiumschwarz suspendiert war, eingesaugt und mit soviel Wasser nachgespült, daß das Volumen der Flüssigkeit im Schüttelrohr 10 ccm betrug. Lösung und Adsorption des Acetylens begannen sofort. Unter zeitweiligem Schütteln und schließlich unter gleichzeitiger Einwirkung von geringem Druck und Wärme (50—60°) war nach 27.5 Stunden Volumenkonstanz eingetreten. Nach Abzug von 10 ccm für das von der wäßrigen Lösung aufgenommene Gas ergaben sich als vom Palladium adsorbiert 32.0 ccm (0°, 760 mm) = 0.03742 g Acetylen. Um zu prüfen, ob, wie beim Palladiumsol, nicht flüchtige Kondensationsprodukte entstanden seien, haben wir den Inhalt des Schüttelrohres quantitativ herausgespült, vom Palladium abfiltriert, das Filtrat in einer Platinschale bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht und mehrere Wochen im evakuierten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die Gewichtszunahme betrug 0.012 g, entsprechend 10 ccm = 32% vom Gewicht des adsorbierten Acetylens.

II. Versuch. 0.15 g Palladiumschwarz, 12 ccm Wasser und 2 ccm 10.5-prozentiges Ammoniak wurden in das mit 99.2-prozentigem Acetylen gefüllte Schüttelrohr eingesaugt. Von der Gesamtmenge des gelösten und adsorbierten Acetylens wurden 14 ccm, als in Lösung gegangen, in Abzug gebracht. Vom Palladium adsorbiert wurden im Laufe von 112h 37' 45.5 ccm (0°, 760 mm) = 0.0532 g Acetylen. (Schütteln, Druck und Wärme.) Nach Beendigung des Versuchs wurde die wäßrige Lösung resultatlos auf eventuell entstandene organische Basen geprüft.

III. Versuch. Für diesen Versuch wurde 60-gewichtsprozentiger Alkohol verwendet und vorher dessen Lösungsvermögen für Acetylen ermittelt. Die Bestimmung geschah mit 98-prozentigem Acetylen im Schüttelrohr, in das 30 ccm des wäßrigen Alkohols eingesaugt wurden. Es gingen innerhalb 24 Stunden bei Zimmertemperatur 90 ccm, also das dreifache Volumen Acetylen in Lösung. Hierauf wurde in den mit Acetylen beschickten Apparat 1 g Palladiumschwarz, in 60-gewichtsprozentigem Alkohol suspendiert, eingesaugt und mit soviel desselben Alkohols nachgespült, daß das Volumen

30 ccm betrug. Der Versuch dauerte 388 Stunden. Unter Tags wurde, zum Teil unter schwachem Druck und Wärme, geschuttelt. Über Nacht blieb der Apparat in Ruhe. Nach Abzug von 90 ccm für das vom Alkohol gelöste Gas ergaben sich als vom Palladium adsorbiert 284.63 ccm (0°, 760 mm) = 0.3328 g Acetylen.

Der Inhalt des Schuttelrohres wurde dann herausgespült, vom Palladium abfiltriert, das Palladium auf dem Filter mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das gesamte Filtrat vorsichtig verdunstet. Es blieb nur ein Rückstand von 0.015 g, entsprechend 12.8 ccm Acetylen. Das Palladiumschwarz, bei Zimmertemperatur und dann bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gab beim Glühen 7.1 % Gewichtsverlust, der großenteils auf aus dem Acetylen gebildete Kondensationsprodukte, zum kleineren Teil auf anhängende Feuchtigkeit, die vom Palladiumschwarz erst bei hoher Temperatur vollständig abgegeben wird, zurückzuführen ist.

In der folgenden Tabelle sind die aus den 3 Versuchen abgeleiteten Werte für die Adsorption des Acetylens durch Palladiumschwarz zusammengestellt.

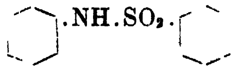
Nr.	Versuchsdauer	Gewicht des angewandten Pd g	adsorbiertes C_2H_2 (0°, 760 mm) ccm	Gewicht des adsorbierten C_2H_2 g	adsorbiertes C_2H_2 auf 100 Teile Pd	Moleküle C_2H_2 auf 1 Atom Pd	Volumina C_2H_2 auf 1 Volumen Pd
I.	27h 30′	0.1	32	0.03742	37.42	1.53 : 1	3774 : 1
II.	112h 37′	0.15	45.5	0.0532	35.47	1.45 : 1	3580 : 1
III.	388h	1.0	284.63	0.3328	33.28	1.36 : 1	3357 : 1

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

483. Fritz Ullmann und Christian Groß: Über Biphenylen-sultam.

[Mitteilung a. d. Techn.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1910)

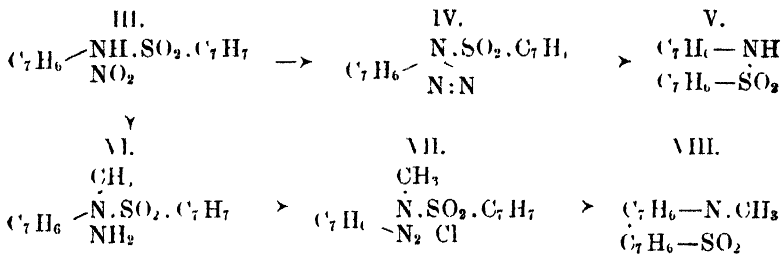
Im Laufe von Untersuchungen über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wollten wir Farbstoffe vergleichen, die einerseits aus Benzolsulfanilid (I.) und andererseits aus Biphenylen-sultam (II.)

I.  II. 

aufgebaut waren, um den chromogenen Charakter letzterer Verbindung festzustellen. Da aber weder die Muttersubstanz, noch Abkömmlinge

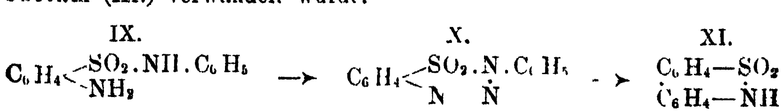
dieser Substanz bekannt waren, so mußten wir erst Methoden zur Gewinnung dieser Verbindungen auffinden. In der nachstehenden Arbeit sollen die verschiedenen Verfahren geschildert werden, die wir zum Aufbau dieser Biphenylderivate angewandt haben.

In erster Linie versuchten wir, von Arylsulfodiaminen auszugehen, und zwar benutzten wir das durch Nitrieren von *p*-Toluolsulf-*p*-toluidin entstehende Toluolsulf-3-nitro-4-toluid (III.), das durch Reduktion und Behandeln mit salpetriger Säure in Toluolsulf-aziminotoluol (IV.) umgewandelt wurde. Diese Verbindung sollte dann durch Elimination von Stickstoff in Bitolylensultam (V.) übergeführt werden, was uns aber nicht gelang.



Hierauf wurde aus dem Toluol-sulf-nitrotoluid durch Alkylierung und darauffolgende Reduktion das Toluolsulfamino-methyltoluid (VI.) gewonnen, dessen Diazoniumverbindung (VII.) beim Verkochen mit Wasser ein Bitolylderivat (VIII.) liefern sollte. Jedoch auch dieser Weg erwies sich als nicht durchführbar. Ersetzt man im Toluolsulfnitrotoluid, das am Aminstickstoff haftende Wasserstoffatom, anstatt durch die Methylgruppe, durch den Toluolsulfrest, so entsteht das Ditoluol-sulf-nitrotoluid, das reduziert und diazotiert wurde. Beim Verkochen der Diazoniumlösung fand aber auch hier der gewünschte Ringschluß nicht statt.

Die nachfolgende Methode endlich führte zur Darstellung der gesuchten Verbindungen. Als Ausgangsmaterial diente das aus *o*-Nitrobenzolsulfochlorid und Anilin entstehende *o*-Nitrobenzol-sulf-anilid, dessen Reduktionsprodukt (IX.) sich glatt diazotieren ließ. Auf Zusatz von Natriumacetat zur Diazoniumlösung schied sich das *N*-Phenyl-benzsulfontriazin (X.) aus, das durch Behandeln mit Natronlauge und Kupfer in das gesuchte Biphenylen-sultam (XI.) verwandelt wurde.



Man kann aber auch derart verfahren, daß man direkt die saure wäßrige Diazoniumlösung des *o*-Aminobenzol-sulfanilids zum Sieden erhitzt, wobei neben dem Biphenylen-sultam geringe Mengen *o*-Oxybenzol-sulfanilid entstehen.

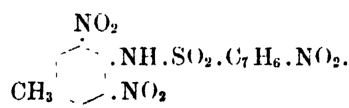
Diese Methode, welche vorzügliche Ausbeuten liefert, ist allgemeiner Anwendung fähig, und nach dem gleichen Verfahren wurde auch das Naphthylen-phenylen-sultam hergestellt.

Die Sultame sind farblose, gut krystallisierende Verbindungen von stark saurem Charakter. Sie werden selbst durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck nicht aufgespalten zum Unterschied vom Benzolsulfanilid.

Experimenteller Teil.

In erster Linie haben wir die Nitrierung von *p*-Toluol-sulf-*p*-toluid untersucht, das je nach den Bedingungen Mono-, Di- und Trinitroderivate liefert, deren Konstitution wir festgestellt haben.

Nitrotoluolsulfo-3.5-dinitro-4-toluid,



Als Ausgangsmaterial dient *p*-Toluolsulfo-*p*-toluid, das zweckmäßig wie folgt hergestellt wird.

Zu einer Lösung von 10.7 g *p*-Toluidin in 18.6 g Diäthylanilin wurden in kleinen Anteilen 19 g *p*-Toluolsulfochlorid eingetragen; nach beendigter Reaktion wurde noch ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf durch verdünnte Salzsäure das Toluid abgeschieden. Die Ausbeute betrug 25.6 g, d. s. 98 % der Theorie. Ersetzt man das Diäthylanilin durch eine Lösung von 11.2 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser, so sinkt die Ausbeute auf 23 g.

Trägt man 2.6 g Toluid in 7 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) bei 0° ein, fügt zur braunen Lösung unter Kühlung 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure, gießt dann auf Eis und krystallisiert den gelblichen Niederschlag aus Aceton-Alkohol um, so erhält man das Trinitroderivat in farblosen Prismen (3.7 g = 94 % der Theorie), die bei 184° schmelzen, sehr schwer in Ligroin, schwer in Alkohol und Äther, gut in Amylalkohol und leicht in Aceton in der Siedehitze löslich sind. Von Alkalien werden sie mit gelber Farbe aufgenommen.

0.1033 g Sbst.: 12.3 ccm N (14.4°, 752 mm).

$C_{14}H_{12}N_4O_8S$ (396). Ber. N 14.14. Gef. N 14.01.

[1]) Ann. d. Chem. **158**, 341 [1871].

Erwärmt man 2 g mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure während kurzer Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser 0.95 g (95%) reines, bei 171° schmelzendes 3.5-Dinitro-4-toluidin aus, wodurch bewiesen ist, daß die dritte Nitrogruppe im Toluolsulfrest sich befindet.

0.0704 g Sbst.: 12.5 ccm N (15°, 767 mm).

$C_7H_7N_3O_4$ (197). Ber. N 21.32. Gef. N 21.26.

Erwärmt man dagegen 13 g Toluid mit 100 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.18) unter Rühren rückfließend zum Sieden, so färbt sich die Masse erst gelb und verflüssigt sich dann, um alsbald wieder zu erstarren. Nach Ablauf einer Stunde ist die Nitrierung beendigt. Das Rohprodukt (15.7 g = 92% der Theorie) schmilzt bei 206° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 210°. Es ist in der Siedehitze sehr leicht in Aceton und Amylalkohol, gut in Benzol, schwer in Alkohol und Äther löslich.

0.0781 g Sbst.: 8 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}N_3O_6S$ (351). Ber. N 11 97. Gef. N 12.16.

Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht das bekannte 3.5-Dinitro-4-toluidin.

Fügt man zu einer Lösung von 7 g Toluolsulf-dinitrotoluid in 12 g 10-proz. Natronlauge 3.2 g Dimethylsulfat in kleinen Anteilen unter Schütteln hinzu, so scheidet sich das Toluolsulf-3.5-dinitro-4-methyltoluid (7.1 g = 97% der Theorie) in schwach gelben Krystallen aus, die bei 195° und nach dem Umlösen aus Aceton-Alkohol bei 199° schmelzen. Sie sind unlöslich in Äther und werden sehr schwer von Alkohol und leicht von Aceton gelöst.

0.1020 g Sbst: 9.7 ccm N (15°, 766 mm).

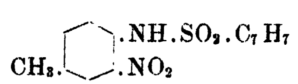
$C_{15}H_{15}N_3O_6S$ (365). Ber. N 11.51. Gef. N 11.38.

Beim Verseifen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht das bei 129° schmelzende 3.5-Dinitro-4-methyltoluidin[1]).

0.1283 g Sbst.: 0.2137 g CO_2, 0.0534 g H_2O.

$C_8H_9N_3O_4$ (211). Ber. C 45.50, H 4.27.

Gef. » 45.43, » 4.65.

Toluolsulf-3-nitro-4-toluid, 

26.1 g Toluolsulftoluid wurden in einem mit Rührer, Thermometer und Steigrohr versehenen Kolben mit 53 ccm (1½ Mol) 18-prozentiger Salpetersäure auf dem Wasserbade unter Rühren ¾ Stunden auf 60—70° erwärmt und die Temperatur langsam innerhalb zwei Stun-

[1]) Diese Berichte 18, 1487 [1885].

den auf 90—95° gesteigert. Das Rohprodukt (30 g = 98 % der Theorie) schmilzt bei 96—100° und nach dem Umlösen aus Methylalkohol bei 101°.

0.1710 g Sbst.: 13 ccm N (19°, 772 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_4S$ (306). Ber. N 9.15. Gef. N 9.07.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird auch etwas von siedendem Wasser aufgenommen, woraus sie sich in gelben Prismen abscheidet. Die Lösung in Alkalien und Ammoniak ist orangegelb.

Beim Verseifen entsteht daraus das bekannte bei 114° schmelzende 3-Nitro-4-toluidin [1]).

0.1713 g Sbst.: 0.3456 g CO_2, 0.0816 g H_2O. — 0.1137 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 779 mm).

$C_7H_8N_2O_2$ (152). Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.
Gef. » 55.02, » 5.33, » 18.36.

Reverdin und Crépieux [2]) geben an, daß beim Nitrieren von Toluolsulftoluid in essigsaurer Lösung ein bei 146° schmelzendes Nitroderivat entsteht, das nicht analysiert wurde. Diese Substanz haben wir aber nicht erhalten.

Fügt man zu einer Lösung von 30 g Stannochlorid in 60 ccm Alkohol 12.2 g Toluolsulf-nitrotoluid und 30 ccm rauchende Salzsäure abwechselnd in kleinen Anteilen hinzu und destilliert nach beendigter Reaktion aus der Lösung den Alkohol auf dem Wasserbade ab, so scheidet sich aus dem Rückstand auf Zusatz von Salzsäure das salzsaure Toluolsuf-toluylen-3.4-diamin in farblosen, seidenglänzenden Nadeln ab, die durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt wurden (10.4 g, d. s. 95 % der Theorie). Sie sind in Wasser gut löslich und zersetzen sich gegen 170°.

0.3172 g Sbst.: 0.1495 g AgCl.

$C_{14}H_{16}N_2O_2S, HCl$ (312.5). Ber Cl 11.36. Gef. Cl 11.67.

Die farblose Base krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei 140°, löst sich sehr schwer in Ligroin, gut in Alkohol und Äther.

Fügt man zu einer Lösung von 6.2 g Chlorhydrat in 50 ccm Wasser und 9 ccm verdünnter Salzsäure bei 15° eine wäßrige Lösung von 1.4 g Natriumnitrit hinzu, so scheidet sich das Toluolsulf-3.4-aziminotoluol (5.1 g) in farblosen Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 159° schmelzen, unlöslich in Wasser sind, schwer von Äther und leicht von Alkohol und Benzol in der Hitze gelöst werden.

[1]) Ann. d. Chem. **155**, 23 [1871]. [2]) Diese Berichte **35**, 1439 [1902].

0.1558 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 761 mm).
$C_{14}H_{13}N_3O_4S$ (297). Ber. N 14.63. Gef. N 14.54.

Beim Erhitzen der Substanz tritt völlige Zersetzung ein.

Alkyliert man eine Lösung von 6.1 g Toluolsulf-nitrotoluid in 10 ccm 12-proz. Natronlauge mit 3.2 g Dimethylsulfat, so erhält man das bei 124° schmelzende, leicht in Aceton und Alkohol lösliche Toluolsulf-3-nitro-4-methyltoluid.

0.2086 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 764 mm).
$C_{15}H_{16}N_2O_4S$ (320). Ber. N 8.75. Gef. N 8.69.

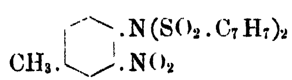
Durch Verseifen mit Schwefelsäure entsteht das bei 84—85°[1]) schmelzende 3-Nitro-4-methyltoluidin.

0.1775 g Sbst.: 0.3748 g CO_2, 0.0978 g H_2O.
$C_8H_{10}N_2O_2$ (166). Ber. C 57.83, H 6.02.
Gef. » 57.59, » 6.16.

Das Toluolsulf-3-amino-4-methyltoluid schmilzt bei 133°. Es bildet farblose, verfilzte Nadeln, die gut von Äther und sehr leicht von Alkohol und Benzol gelöst werden.

0.1569 g Sbst.: 13.3 ccm N (18°, 746 mm).
$C_{15}H_{18}N_2O_2S$ (290). Ber. N 9.66. Gef. N 9.76.

Das Amin ließ sich glatt diazotieren; beim Verkochen der Diazolösung oder bei deren Zersetzung mit Kupferpulver entstanden harzige Produkte, welche die gesuchte Biphenylverbindung nicht enthielten.

Ditoluolsulf-3-nitro-4-toluid, 

Zu einer Lösung von 6.1 g Toluol-sulfnitrotoluid in 5.4 g Pyridin wurden 7.2 g Toluolsulfochlorid hinzugefügt, während 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, mit Alkohol versetzt und aufgekocht. Das Rohprodukt (8 g, d. s. 88 % der Theorie) schmolz bei 225°, und nach dem Umlösen aus Amylalkohol erhält man farblose bei 228° schmelzende Nadeln, die in Wasser und Ligroin unlöslich sind, gut von Benzol und Amylalkohol, leicht von Aceton gelöst werden.

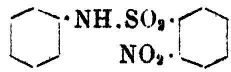
0.1613 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 760 mm).
$C_{21}H_{20}N_2O_6S_2$ (460). Ber. N 6.09. Gef. N 5.85.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid in essigsaurer Lösung gewonnene Ditoluolsulfo-toluylendiamin bildet weiße, bei 192° schmelzende, schwer in Äther und Alkohol, leicht in Amylalkohol und sehr leicht in Aceton lösliche Nadeln.

0.1546 g Sbst.: 9 ccm N (22°, 760 mm).
$C_{21}H_{22}N_2O_4S_2$ (430). Ber. N 6.51. Gef. N 6.77.

[1]) Diese Berichte 18, 1487 [1885].

Das Amin läßt sich diazotieren, jedoch entstehen bei der Zersetzung der wäßrigen Diazoniumlösung nur harzige Produkte.

o-Nitrobenzol-sulfanilid, 

.

Als Ausgangsmaterial diente *o*-Nitrobenzolsulfosäure, die sich sehr gut durch Oxydation von Dinitrodiphenyldisulfid mit Salpetersäure nach den Angaben von Wohlfahrt[1]) herstellen ließ und wie folgt in das Chlorid übergeführt wurde.

20 g bei 120° getrocknete Nitrobenzolsulfosäure wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 50 g Phosphorpentachlorid durch Schütteln innig vermischt, nach beendigter Reaktion die flüssige Masse während einer Stunde auf 60° erwärmt, dann auf Eis gegossen, wobei das anfangs ölige Säurechlorid alsbald krystallinisch erstarrte. (20.6 g, d. s. 93 % der Theorie). Es schmilzt bei 68° und ist identisch mit der von Limpricht[2]) hergestellten Substanz.

Für die Herstellung des Anilids wurden 11 g Nitrobenzolsulfochlorid (in kleinen Portionen) in 14 g Anilin eingetragen, zur Beendigung der Reaktion die Masse noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit verdünnter Salzsäure das Anilid abgeschieden (13.6 g, d. s. 98 % der Theorie). Es schmilzt bei 115°, ist unlöslich in Ligroin, wird gut von Äther, leicht von Alkohol, Benzol und Aceton in der Wärme gelöst.

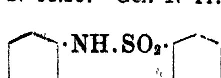
0.1009 g Sbst.: 8.5 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{12}H_{10}N_2O_4S$ (278). Ber. N 10.07. Gef. N 9.92.

Beim Eintragen von 5.6 g Anilid in eine heiße Lösung von 15 g Stannochlorid in 30 ccm Alkohol unter gleichzeitiger Zugabe von 15 ccm Salzsäure erfolgt leicht die Reduktion und das salzsaure *o*-Aminobenzol-sulfanilid schied sich aus der eingeengten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in farblosen Nadeln aus. Durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure wurde die Base in Form weißer, verfilzter, bei 122° schmelzender Nadeln gewonnen (4.6 g, d. s. 96 % der Theorie). Das Amin löst sich etwas in Wasser, gut in Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton.

0.1176 g Sbst.: 11.5 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O_2S$ (248). Ber. N 11.29. Gef. N 11.26.

Biphenylen-sultam, 

.

Zu einer Lösung von 5 g Aminobenzol-sulfanilid in 10 ccm Eisessig wurden zuerst 30 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) und bei

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **66**, 553 [1902]. [2]) Ann. d. Chem. **177**, 60 [1875].

20° eine Lösung von 1.4 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser hinzugefügt, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbte. Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Unter kräftiger Stickstoffentwicklung schied sich ein rotbraunes Öl aus, das alsbald krystallinisch wurde. Nach Ablauf von 40 Minuten kuppelte die Lösung nicht mehr mit β-Naphthol. Das ausgeschiedene Biphenylensultam wog 3.5 g (76 % der Theorie). Es schmolz gegen 192° und nach dem Umlösen aus Benzol scharf bei 196°. Es bildet schöne, farblose, glänzende Nadeln, die etwas in heißem Wasser, leicht in Äther, sehr leicht in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol löslich sind, aber von Ligroin kaum aufgenommen werden. Ammoniak und Alkalien lösen mit ganz schwach gelber Farbe und schwach bläulicher Fluorescenz, die auch beim Kochen mit Tierkohle nicht verschwindet; auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich wieder das Biphenylensultam aus.

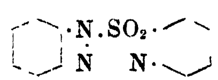
0.1742 g Sbst.: 0.3981 g CO_2, 0.0624 g H_2O. — 0.1405 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 748 mm). — 0.1396 g Sbst.: 0.1422 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_9NO_2S$ (231). Ber. C 62.34, H 4.06, N 6.06, S 13.86.
Gef. » 62.33, » 3.90, » 6.07, » 13.99.

Aus der vom Biphenylensultam herrührenden Mutterlauge konnte durch Eindampfen 0.7 g Oxybenzol-sulfanilid gewonnen werden. Es krystallisiert aus Benzol-Ligroin in farblosen, bei 123° schmelzenden Nadeln.

0.1379 g Sbst.: 0.2910 g CO_2, 0.0589 g H_2O. — 0.1317 g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{12}H_{11}O_3NS$ (249). Ber. C 57.83, H 4.72, N 5.62.
Gef. » 57.55, » 4.78, » 5.51.

N-Phenyl-benz-sulfontriazin, .

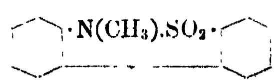
Für die Herstellung wurden 2.5 g Aminobenzol-sulfanilid in 25 ccm Wasser und 0.5 g Ätznatron gelöst, 0.7 g Natriumnitrit hinzugefügt und die Lösung unter Rühren langsam in ein Gemisch von 25 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1 12) eingetragen, wobei sich Spuren einer braunen Verbindung ausschieden. Nach kurzer Zeit wurde Jodkaliumstärkepapier nur noch schwach gebläut, und die filtrierte, auf 150 ccm verdünnte Flüssigkeit wurde mit 2.4 g Natriumacetat versetzt, wobei sich 2.5 g (96 % der Theorie) Phenyl-benzsulfontriazin in Gestalt eines weißen Niederschlages ausschieden. Das Rohprodukt schmilzt bei 111° unter Zersetzung, und das Gleiche gilt auch von der aus Äther umgelösten Substanz.

0.1537 g Sbst.: 0.3143 g CO_2, 0.0521 g H_2O. — 0.1249 g Sbst.: 17.4 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{12}H_9N_3O_2S$ (259). Ber. C 55.60, H 3.47, N 16.22.
Gef. » 55.77, » 3.79, » 16.25.

Das Triazin färbt sich beim Liegen am Licht allmählich braun. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure; es wird von warmem Alkohol gut, leicht von Benzol, Äther und spielend von Aceton aufgenommen. Von verdünnten Mineralsäuren wird es aufgespalten, die entstandenen klaren Lösungen kuppeln sofort mit β-Naphthol unter Bildung eines roten Azofarbstoffes.

Fügt man zu einer Lösung von 1.2 g Natron in 30 ccm Wasser 2.6 g Phenylbenzsulfontriazin und 2 g scharf abgepreßte Kupferpaste, so erfolgt beim Umschütteln stürmische Stickstoffentwicklung. Nachdem solche nach einigen Minuten nachgelassen hatte, wurde noch 1 g Kupferpaste hinzugegeben und nach kurzer Zeit kuppelt die gelbe Lösung nicht mehr mit β-Naphthol. Aus der filtrierten Flüssigkeit konnten mit Säure 2.2 g Biphenylensultam, d. s. 96 % der Theorie, isoliert werden. Das Rohprodukt schmilzt bei 196°, ist bedeutend reiner, als das bei der direkten Verkochung der Diazoniumlösung erhaltene und das Auftreten von Oxybenzol-sulfanilid konnte nicht beobachtet werden.

Biphenylen-*N*-methyl-sultam, 

.

Zur Gewinnung dieser Verbindung diente *o*-Nitrobenzol-sulfmethylanilid als Ausgangsmaterial. Dieses wurde durch Behandeln einer Lösung von 5.6 g Nitrobenzol-sulfanilid in 1.7 g Ätzkali mit 3.2 g Dimethylsulfat gewonnen. Das sehr leicht ölig bleibende Reaktionsprodukt wurde durch Aufgießen einiger Tropfen Äther zum Erstarren gebracht. Die Ausbeute betrug 5.6 g, d. s. 97 % der Theorie. Die Verbindung schmilzt bei 73°, ist unlöslich in Ligroin, wird gut von Alkohol und Benzol und sehr leicht von Aceton aufgenommen.

0.1579 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_4S$ (292). Ber. N 9.59. Gef. N 9.58.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid gewonnene *o*-Aminobenzol-sulfmethylanilid schmilzt bei 63°. Es bildet farblose Krystalle, die kaum von Ligroin, gut von Äther, sehr leicht von Alkohol, Benzol und Aceton gelöst werden.

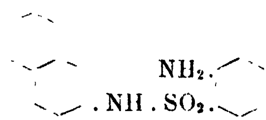
0.1059 g Sbst.: 9.5 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{13}H_{14}N_2O_2S$ (262). Ber. N 10.69. Gef. N 10.56.

Fügt man zu einer Lösung von 5.2 g Aminobenzol-sulfmethylanilid in 15 ccm Eisessig 40 ccm verdünnte Salzsäure, diazotiert hierauf mit einer wäßrigen Lösung von 1.4 g Natriumnitrit und erwärmt die mit Wasser verdünnte, filtrierte, schwach gelbe Diazoniumlösung auf dem Wasserbad, so schied sich das Biphenylen-*N*-methylsultam ölig aus, das aber durch Behandeln mit Lauge alsbald erstarrt. Es wurden 3.9 g, d. s. 80 % der Theorie, erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 107—110° und nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin bei 112°. Es bildet farblose Nadeln, die in Ligroin unlöslich, gut in Äther, Alkohol und Benzol und sehr leicht in Aceton löslich sind.

0.1609 g Sbst.: 0.3746 g CO_2, 0.0677 g H_2O. — 0.1421 g Sbst.: 7 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{13}H_{11}NO_2S$ (245). Ber. C 63.68, H 4.49, N 5.71.
Gef. » 63.50, » 4.71, » 5.74.

o-Aminobenzolsulf-β-naphthalid, 

Beim Übergießen eines Gemisches von 7.1 g β-Naphthylamin und 11.1 g *o*-Nitrobenzolsulfochlorid mit 12 g Pyridin trat unter starker Erwärmung Lösung ein, und durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Kondensation beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, behufs Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt. Die Ausbeute betrug 15 g, d. s. 91 % der Theorie. Das *o*-Nitrobenzolsulfo-β-naphthalid bildet nach dem Umlösen aus Alkohol farblose, bei 138° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Ligroin, schwer in Äther, gut in Alkohol und Benzol und sehr leicht in Aceton löslich sind. Die Lösungen in Alkalien sind gelb gefärbt.

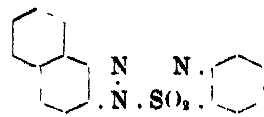
0.1106 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_4S$ (328). Ber. N 8.54. Gef. N 8.24.

Das durch Reduktion mittels Stannochlorid gewonnene Aminobenzolsulf-β-naphthalid schied sich leicht harzig ab. Es bildet nach dem Umlösen aus Benzol-Ligroin farblose bei 113° schmelzende Nädelchen, welche die gleichen Eigenschaften besitzen als die entsprechende Nitroverbindung.

0.1525 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 748 mm).

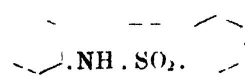
$C_{16}H_{14}N_2O_2S$ (298). Ber. N 9.39. Gef. N 9.22.

N-β-Naphthyl-benz-sulfontriazin, 

Es wurden 3.4 g salzsaures Aminobenzolsulfnaphthalid in 10 ccm Eisessig gelöst, noch warm mit 8 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) versetzt und mit 30 ccm Wasser verdünnt. Hierauf wurde ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene salzsaure Salz mit einer wäßrigen Lösung von 0.7 g Natriumnitrit bei 20° diazotiert, wobei nach halbstündigem Schütteln fast völlige Lösung eintrat. Aus der mit 100 ccm Wasser verdünnten, gelben, filtrierten Lösung schieden sich auf Zusatz von 8.2 g Natriumacetat weiße Nadeln von Naphthyl-benzsulfontriazin (2.9 g, d. s. 93 % der Theorie) aus. Die Verbindung zersetzt sich bei 107—108°, ist schwer in Äther, gut in warmem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton löslich.

0.1467 g Sbst: 0.3336 g CO_2, 0.0495 g H_2O — 0.1022 g Sbst: 11.9 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{16}H_{11}N_3O_2S$ (309)	Ber. C 62.14,	H 3.56,	N 13.59.
	Gef. » 62.02,	» 3.78,	» 13.44.

Naphthylen-phenylen-sultam, 

In 25 ccm Wasser wurden 1.5 g Naphthyl-benzsulfontriazin suspendiert, mit 0.6 g Ätznatron und 3 g abgepreßte Kupferpaste versetzt. Die Zersetzung erfolgte ziemlich langsam und war erst nach 18 Stdn. beendigt. Aus der gelben filtrierten Lösung schieden sich auf Zusatz von Essigsäure schwach gefärbte Nadeln (1.35 g, d. s. 96 % der Theorie) aus, die zwischen 240° und 250° schmelzen.

Zur Reinigung werden sie in stark verdünntem Alkali gelöst, die Flüssigkeit mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Essigsäure wieder ausgefällt, wodurch das Produkt völlig farblos wurde. Es ist gut in Äther und Alkohol, sehr leicht in Aceton löslich. Aus Benzol krystallisiert es in farblosen bei 254° schmelzenden Nadeln. Die Lösungen fluorescieren alle schwach blau, während die sehr schwach gelb gefärbten Lösungen in Alkalien blaugrün fluorescieren.

0.1537 g Sbst.: 0.3839 g CO_2, 0.0587 g H_2O. — 0.1001 g Sbst.: 4.2 ccm N (18°, 764 mm). — 0.1363 g Sbst.: 0.1109 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{11}NO_2S$ (281).	Ber. C 68.32,	H 3.92,	N 4.98,	S 11.39.
	Gef. » 68.12,	» 4.27,	» 4.94,	» 11.17.

434. R. Engeland: Zur Kenntnis des Carnitins; die Synthese der β-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure.

[Aus der physiol.-chem. Abt. des Physiol. Instituts der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Das in Liebigs Fleischextrakt in beträchtlicher Menge auftretende Carnitin habe ich auf Grund seiner Reaktionen als eine α-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure angesprochen[1]). Ich habe natürlich versucht, durch Synthese dieses Körpers die von mir angenommene Struktur sicherzustellen, bezw. sie durch Vergleich mit den eventl. in Betracht kommenden Isomeren zu stützen. Mit der Synthese der α-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure bin ich zurzeit noch beschäftigt. Dagegen habe ich die β-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure schon vor längerer Zeit hergestellt und durch Vergleich mit dem Carnitin festgestellt, daß beide Körper nicht identisch sind. Da man auch von anderer Seite sich jetzt, nachdem die Konstitution des Carnitins einigermaßen aufgeklärt ist, für Oxybetaine, namentlich für Oxybutyrobetaine zu interessieren scheint, sehe ich mich genötigt, über meine Versuche kurz zu berichten.

Als Ausgangsmaterial diente mir das von v. Hörmann[2]) durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Epichlorhydrin gewonnene Chlor-oxy-butyronitril. Diesem kommt nach den Angaben von Lespieau[3]), der es in Crotonsäure überführen konnte, die normale Struktur $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CN$ zu.

Das Nitril gewann ich nach den Angaben Hörmanns bezw. Lespieaus durch mehrtägiges Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreiem Cyanwasserstoff auf etwa 70°. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Die nach Vertreibung des Äthers resultierende dunkelgelbe Flüssigkeit wurde mit der berechneten Menge 33-prozentiger alkoho-

---

[1]) Diese Berichte **42**, 2457 [1909]. Diese Abhandlung unterzieht R. Krimberg einer eigenartigen Kritik (diese Berichte **42**, 3878 [1909]), wobei er gleichzeitig gegen mich den Vorwurf erhebt, daß ich seine Verdienste um die Aufklärung der Konstitution des Carnitins nicht genügend gewürdigt hätte. Auf die Krimbergsche Kritik meiner Untersuchungen brauche ich wohl nicht einzugehen. Seine Ansprüche auf Priorität scheinen mir völlig unbegründet, denn den einzigen Punkt, in dem ihm diese zuerkannt werden muß — der Nachweis der Carboxylgruppe — habe ich genügend hervorgehoben. Die Identifikation eines Reduktionsproduktes des Carnitins mit dem γ-Butyrobetain halte ich auf Grund von Krimbergs Angaben nicht für ge-, sondern für mißglückt. (Ztschr. für physiol. Chem. **53**, 514.)

[2]) Diese Berichte **12**, 23 [1879]. [3]) Compt. rend. **129**, 224.

lischer Trimethylaminlösung etwa 8 Stunden im Einschlußrohr auf 110° erwärmt. Es genügt jedoch auch schon ein etwa ebenso langes Erwärmen im Wasserbad auf 70—80°. Beim Erkalten schieden sich reichlich Krystalle des Chlorids des γ-Trimethylamino-β-oxy-butyronitrils ab. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und mit absolutem Äthylalkohol, in dem sie sich schwer lösen, gewaschen. Nach dem Entfärben mit etwas Tierkohle wurde das Chlorid mit 30-prozentiger Goldchloridlösung in das in schönen rotgelben Prismen krystallisierende Chloraurat übergeführt[1]). Es schmolz bei 124—125° ohne Zersetzung.

0.1196 g Sbst.: 0.0775 g CO_2, 0.0336 g H_2O, 0.0496 g Au. — 0.1319 g Sbst.: 0.0539 g Au. — 0.1064 g Sbst.: 5.5 ccm N (15°, 752 mm).

$C_7H_{15}N_2O\,AuCl_4$. Ber. C 17.4, H 3.1, N 5.8, Au 40.9.
Gef. » 17.7, » 3.1, » 6.1, » 40.9, 41.0.

Die Verseifung des Nitrils machte einige Schwierigkeiten. Sie gelang mir aber mit guter Ausbeute durch etwa 10-stündiges Kochen mit einem Gemenge von konzentrierter alkoholischer und wäßriger Salzsäure. Immerhin entstanden auch hier nicht unbeträchtliche Mengen eines Körpers, der möglicherweise eine bimolekular-anhydrische (äther- oder esterartige) Verbindung darstellt. Beim Erhitzen des Nitrils auf 120—130° (im Einschlußrohr) entsteht in weitaus der größten Menge ein derartiger Körper, dessen Chloraurat analysiert wurde:

0.1062 g Sbst.: 2.7 ccm N (14°, 748 mm). — 0.1013 g Sbst.: 0.0407 g Au. — 0.1350 g Sbst.: 0.0544 g Au.

$C_{14}H_{30}N_2O_5.2AuCl_4$. Ber. N 2.9, Au 40.2.
Gef. » 3.0, » 40.2, 40.3.

Ich führte auch hier die krystallinischen Chloride nach Entfärben mit Tierkohle in die Goldsalze über. Das Chloraurat des oben erwähnten Körpers mit höherem Goldgehalt ließ sich infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht abtrennen, da das Chloraurat der Oxy-trimethylamino-buttersäure leicht löslich ist.

0.1061 g Sbst.: 0.0418 g Au.

$C_7H_{16}NO_3.AuCl_4$. Ber. Au 39.4. Gef. Au 39.4.

Das Salz krystallisiert in rotgelben Platten, während das des Carnitins (auch des inaktiven) in Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 145° und beginnt sich bei 225° zu zersetzen.

[1]) Das Chlorid des β-Oxy-γ-trimethylamino-butyronitrils sintert bei 222° und schmilzt bei ca. 224—225°. Es ist stark giftig und scheint curareartig zu wirken. 2 mg lähmten eine kräftige Esculente innerhalb weniger Minuten vollkommen, ohne die Herztätigkeit merklich zu beeinflussen.

Das aus dem Goldsalz mit Schwefelstoff gewonnene Chlorid krystallisiert in schönen Nadeln, die sich in Alkohol im Gegensatz zum Carnitinchlorid nicht leicht lösen. Durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Alkohol konnte ich dasselbe quantitativ in seinen Äthylester überführen, den ich als Platinat analysierte.

0.1032 g Sbst.: 0.0256 g Pt.

$(C_9H_{20}NO_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.8. Gef. Pt 24.8.

Das Platinat des Äthylesters beginnt bei 200° zu sintern und schmilzt unter Aufschäumen bei 210—212°. Das Goldsalz der β-Oxy-γ-trimethylamino-buttersäure sowohl wie das Platinat des Äthylesters zeigen auch im Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt so erhebliche Abweichungen von den analogen Verbindungen des *d,l*-Carnitins, daß auch deswegen an eine Identität beider Substanzen nicht zu denken ist.

435. E. Wedekind und O. Wedekind: Ein Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen.

[41. Mitteilung[1]) über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die bisher hervorgetretene Analogie der Isomerieverhältnisse des asymmetrischen Stickstoffes mit denjenigen des asymmetrischen Kohlenstoffes läßt voraussehen, daß bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Stickstoffatomen in einer Molekel zwei inaktive Stereoisomere auftreten. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage kommen nur solche zweisäurige Ammoniumbasen in Betracht, in welchen die beiden Stickstoffatome durch Kohlenstoffatome — in der Regel durch Methylengruppen — getrennt sind, da diquartäre Ammoniumbasen vom Typus $(R)_4(OH).N.N(OH)(R)_4$ nicht bekannt sind[2]). Die Additionsfähigkeit der ditertiären Basen hängt nun aber, wie früher gezeigt[3]) wurde, in ausgesprochener Weise von der Länge der mittelständigen Kette ab; selbst bei Anwesenheit von zwei Methylengruppen kann man nicht immer die gewünschten diquartären Salze erhalten, an deren Stelle häufig Amin-Ammoniumsalze auftreten. Da solche Neben-

[1]) Die beiden letzten Mitteilungen s. diese Berichte **43**, 1303 ff. [1910] und Ztschr. f. physikal. Chem. **73**, 118 ff. [1910].

[2]) Vergl. diese Berichte **42**, 300 [1909] und E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes, 2. Aufl., S. 12 [1907].

[3]) E. Wedekind und W. Mayer, diese Berichte **42**, 303 [1909].

produkte beim Suchen nach Isomeren tunlichst zu vermeiden sind, haben wir uns den ditertiären Basen der Trimethylenreihe zugewandt, welche auch die erwartete genügende Additionsfähigkeit zeigten.

Wir stellten zunächst das Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodid], $(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)(J)N.(CH_2)_3.N.(J)(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)$, auf zwei Wegen her, und zwar einerseits durch Einwirkung von zwei Molen Methyljodid auf Trimethylen-*bis*-äthylanilin und andererseits durch Addition von Diäthylsulfat an Trimethylen-*bis*-methylanilin und Umsetzung des zunächst entstandenen äthylschwefelsauren Salzes mit Jodkalium. Das auf dem ersten Wege entstandene Salz zerfällt beim Umkrystallisieren in einen relativ schwer löslichen und hoch schmelzenden Anteil und in ein Gemenge, das im wesentlichen aus einem isomeren, niedriger schmelzenden Jodid und einem Monojodmethylat (Amin-Ammoniumsalz) besteht; durch geeignete Mittel läßt sich ersteres daraus in reinem Zustande gewinnen. Die beiden gleich zusammengesetzten Salze, welche eine Differenz der Zersetzungspunkte von 44° aufweisen, bilden sich auch auf dem zweiten Wege, das niedriger schmelzende Jodid allerdings in sehr geringer Menge. Die Bildung der zwei Salze auf beiden Wegen ist deshalb wichtig, weil dadurch die Möglichkeit ausgeschlossen wird, daß eins der Salze durch teilweise Verdrängung von »Äthyl« durch »Methyl« zustande gekommen ist, ein Vorgang, der bei der Einwirkung von Halogenmethyl auf gewisse Amine und Ammoniumsalze bekanntlich nicht selten beobachtet worden ist [1]). Zum Vergleich wurde außerdem das Trimethylen-*bis*-[dimethyl-phenyl-ammoniumjodid],

$$[(C_6H_5)(CH_3)_2](J)N.(CH_2)_3.N(J)[(CH_3)_2(C_6H_5)],$$

das bei dieser Verdrängungsreaktion hätte entstehen können, synthetisch aus Trimethylen-*bis*-methylanilin und Jodmethyl hergestellt [2]); es erwies sich als verschieden von den beiden anderen Salzen. Die Isomerie derselben erhält sich in den Derivaten: besonders charakteristisch sind die beiden Chloroplatinate, welche sich zwar ungefähr bei derselben Temperatur zersetzen und demselben Krystallsystem angehören, aber trotzdem verschieden sind, auch die Chloraurate und Pikrate sind verschieden. Die *d*-Camphersulfonate sind sich so ähnlich in bezug auf Krystallhabitus, Zersetzungspunkte und optisches Drehungsvermögen, daß man zunächst an Identität glauben könnte; die tatsächlich bestehende Verschie-

---

[1]) Vergl. a. a. O. **39**, 481 [1906] und H. O. Jones, Journ. Chem. Soc. **87**, 1721 [1906], sowie Jones und Hill, a. a. O. **91**, 2083 [1907].

[2]) Der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der beiden Salze — Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methylammoniumjodid] C 44.53, H 5.65, J 44.88 und Trimethylen-*bis*-[dimethyl-phenyl-ammoniumjodid] C 42.40, H 5.2, J 47.21 — ist so groß, daß Verunreinigungen durch das letztere Salz bei den zahlreichen Analysen zum Ausdruck gekommen wären.

denheit ergab sich indessen durch Überführung in die beiden verschiedenen Chloroplatinate. Die *d*-Bromcamphersulfonate sind verschieden.

Die wichtigsten Eigenschaften der beiden isomeren Reihen von Salzen sind in nachstehender Tabelle vereinigt; in derselben sind die Abkömmlinge des hoch schmelzenden Jodides vorläufig mit »Meso«, diejenigen des tief schmelzenden mit »Para« bezeichnet.

Trimethylen-*bis*-[methyl-äthyl-phenyl-ammoniumbasen] [1]).

Salze	Meso	Para
Jodide	Zersetzungspunkt 222°; durchsichtige Prismen	Zersetzungsp 177°; trübe prismatische Agglomerate
Chloroplatinate	Zersetzungspunkt gegen 222°; monokline Tafeln	Zersetzungspunkt gegen 222°; monokline Prismen
Chloroaurate	Zersetzungspunkt gegen 215°	Zersetzungspunkt gegen 205—206°
Pikrate	Schmp. 129°; undeutliche Kryställchen	Schmp. 165°, durchsichtige Prismen
d-Camphersulfonate	Schmp. 118—120°; kleine prismatische Nadeln	Schmp 116—118°; kleine prismatische Nadeln
d-Bromcamphersulfonate	Schmp. 163°, krystallinisch	amorph

Alle Bemühungen, die verschiedenen Salzpaare in einander überzuführen, waren bisher vergeblich, wenn auch zuweilen Andeutungen für eine teilweise eingetretene Umlagerung zu konstatieren waren; über ein eigenartiges Verhalten des Chloroplatinates der Para-Reihe beim Kochen mit Salzsäure wird im experimentellen Teil berichtet.

Eine der beiden isomeren Basen sollte im Sinne der Le Bel-van 't Hoffschen Lehre dem Traubensäure-Typus entsprechen, also spaltbar sein, die andere dem Typus der Mesoweinsäure analog sein, eine Vorstellung, die man durch folgende Projektionsform ausdrücken kann:

C_6H_5	C_6H_5
$C_2H_5.N.(OH).CH_3$	$C_2H_5.N.(OH).CH_3$
$(CH_2)_3$	$(CH_2)_3$
$C_2H_5.N.(OH).CH_3$	$CH_3.N.(OH).C_2H_5$
C_6H_5	C_6H_5
Mesoweinsäure-Typus	Traubensäure-Typus [2]).

[1]) Die Salze schmelzen durchweg unter Zersetzung, und die Zersetzungspunkte schwanken daher mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

[2]) Die inaktiven Salze sind natürlich als racemische Gemenge der beiden Spiegelbilder zu verstehen.

Um diese Forderung zu prüfen, haben wir die schon erwähnten Bis-*d*-camphersulfonate und Bis-*d*-bromcamphersulfonate der fraktionierten Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln unter wechselnden Bedingungen unterworfen; es gelang indessen bisher nicht, eine der beiden Basen zu aktivieren. Daher muß auch die Frage, welches Salz dem Traubensäure- bezw. Mesoweinsäure-Typus entspricht, vorläufig unerledigt bleiben, zumal auch auf Grund der Schmelzpunkte keine Entscheidung getroffen werden kann, denn unter den entsprechenden *asymm.* Kohlenstoffverbindungen, deren Natur durch Spaltungsversuche feststeht, gibt es Mesoverbindungen, die höher, und auch solche, die niedriger schmelzen als die racemischen Formen; die in der Tabelle gewählten Bezeichnungen geben also einstweilen über die Konfigurationen der Isomeren keine Auskunft. Um nichts unversucht zu lassen, hat Hr. Dr. Wold. Mayer in Hinblick auf die positiven Ergebnisse, die H. O. Jones[1]) bezw. Everatt und Jones[2]) bei Spaltungsversuchen von schwer aktivierbaren Ammoniumbasen mit den Bitartraten erzielten, Aktivierungsversuche unter Zuhilfenahme von saurem *d*-weinsaurem Kalium, von *d*-Weinsäure und von saurem *d*-weinsaurem Silber angestellt, aber auch ohne Erfolg[3]).

Damit ist aber das hier diskutierte Problem aus der Stereochemie des Stickstoffes gegenuber den analogen Fällen aus der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffes nicht im Rückstande, denn die Spaltung der stereoisomeren Dialkyl-bernsteinsäuren, -glutarsäuren, -adipinsäuren — mit diesen und nicht mit den Weinsäuren sind die Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumbasen] zu vergleichen — ist ebenfalls bisher nicht gelungen.

Leider ist der hier auseinandergesetzte Isomeriefall bei Verbindungen mit zwei gleichen asymmetrischen Stickstoffatomen einstweilen vereinzelt geblieben; alle Bemühungen, bei analog zusammengesetzten diquartären Ammoniumsalzen ebenfalls Isomere zu fassen, sind bisher vergeblich gewesen; namentlich hat in dieser Hinsicht ein Salz von höherem Molekulargewicht, das Trimethylen-*bis*-[phenyl-methyl-benzyl-ammoniumbromid][4]) (aus Trimethylen-*bis*-methylanilin und

[1]) Proc. Cambr. Philos. Soc. **14**, 376.

[2]) Journ. Chem. Soc. **93**, 1790 [1908].

[3]) Nach den Erfahrungen in der Reihe der einsäurigen Basen lassen sich diejenigen Systeme am leichtesten aktivieren, welche eine Benzyl- oder Allylgruppe enthalten; eine zweisäurige Base ist bisher überhaupt nicht in optisch-aktiver Form erhalten worden.

[4]) Über dieses diquartäre Salz soll später in Zusammenhang mit anderen Beobachtungen berichtet werden.

2 Mol. Benzylbromid), versagt. Die Halogensalze mit größeren Gruppengewichten sind allerdings wesentlich zersetzlicher, und es sollen daher die weiteren Versuche nicht mehr mit den Halogeniden, sondern mit den Salzen anderer Anionen ausgeführt werden, welche, wie die Perchlorate, Camphersulfonate usw., z. T. beständiger sind.

Die Arbeit ist inzwischen auf Verbindungen mit zwei unter sich verschiedenen Stickstoffatomen ausgedehnt worden.

Experimentelles.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodide].

Trimethylen-*bis*-äthylanilin[1]) kann entweder durch Einwirkung von Methylsulfat und Umsetzung des methylschwefelsauren Salzes mit Jodkalium oder direkt durch Behandlung mit überschüssigem Jodmethyl in das diquartäre Ammoniumjodid übergeführt werden. Die Umsetzung mit Methylsulfat (11 g auf 10 g Ditertiärbase) wurde durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, worauf das überschüssige Methylsulfat durch Kochen mit Wasser zerstört und nach dem Abkühlen mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt wurde, wobei eine reichliche Fällung eintrat. Die zweite Darstellungsweise ergab durchweg größere Mengen des niedrig schmelzenden Jodides und wurde daher fast ausschließlich benutzt.

24 g Ditertiärbase wurden mit 40 g Jodmethyl versetzt; nach 12-stündigem Stehen war die Mischung erstarrt, die dann noch einige Stunden vorsichtig erwärmt wurde. Das so oder auf dem Umwege über das methylschwefelsaure Salz gewonnene Rohprodukt wird aus möglichst wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert: der von selbst ausfallende Anteil schmilzt unter Zersetzung gegen 200°, während das aus den alkoholischen Mutterlaugen mit Äther zur Abscheidung kommende Salz den Zersetzungspunkt 153° zeigt. Der schwer lösliche Anteil wurde wiederholt mit warmem Aceton extrahiert und darauf solange aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bis der konstante Zersetzungspunkt 222° erreicht war (»Jodid vom Zersetzungspunkt 222°« oder Mesosalz).

Der leichter lösliche Anteil (Zersetzungspunkt 153°) ist noch nicht einheitlich; ein Präparat von konstantem Zersetzungspunkt konnte

[1]) Diese ditertiäre Base ist inzwischen von E. Fröhlich (vergl. diese Berichte 40, 764 [1907]) als *N,N'*-Diäthyl-trimethylen-dianilin beschrieben worden. Wir erhitzten zur Darstellung 1 Mol. Trimethylenbromid mit 4 Mol. Äthylanilin ca. 20 Stdn. auf 100°; die Ausbeute betrug 65—70 g auf 70 g Trimethylenbromid. Den Siedepunkt des Trimethylen-*bis*-äthylanilins fanden wir zu 240—242° bei 20 mm Druck.

indessen dadurch gewonnen werden, daß die vereinigten Fraktionen des leichter löslichen Salzes mit einer hoch konzentrierten, eiskalten Sodalösung zu einem dicken Brei verrieben wurden; nach dem Absaugen und Trocknen im Exsiccator wurde aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert: es ergaben sich zwei Fraktionen, von denen die eine farblose und krystallinische den konstanten Zersetzungspunkt 177° zeigte, (»Jodid vom Zersetzungspunkt 177°« oder Parasalz), während die andere sich durch ihren unscharfen Schmelzpunkt (gegen 120°) als ein Gemenge erwies [1])

Die analytische Zusammensetzung der beiden Salze war dieselbe.

»Jodid vom Zersetzungspunkt 222°« (Mesosalz).

0.1560 g Sbst.: 0.2547 g CO_2, 0.0819 g H_2O — 0.1258 g Sbst.: 0.1531 g AgJ.

$C_{21}H_{32}N_2J_2$. Ber. C 44.53, H 5.65, J 44.88.
Gef. » 44.50, » 5.87, » 44.40

Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Phenol

0.1924 g Sbst. in 24.7 g Phenol. 0.1° Depression — 0.4652 g Sbst. in 24.7 g Phenol: 0.27° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 566. Gef. 584, 523

»Jodid vom Zersetzungspunkt 177°« (Parasalz)

0.1185 g Sbst.: 0.1931 g CO_2, 0.0621 g H_2O. — 0.1612 g Sbst.: 0.2623 g CO_2, 0.0863 g H_2O. — 0.1360 g Sbst.: 0.1125 g AgJ (nach Carius). — 0.1274 g Sbst.: 0.0566 g J (nach Dennstedt). — 0.1281 g Sbst.: 0.105[illegible] AgJ (durch Fällung)

$C_{21}H_{32}N_2J_2$ Ber. C 44.53, H 5.65, J 44.88.
Gef. » 44.46, 44.38, » 5.86, 5.99, » 44.69, 44.43, 44.32.

Kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Phenol.

0.3410 g Sbst in 25.7 g Phenol: 0.18° Depression. — 0.5880 g Sbst. in 25.7 g Phenol. 0.33° Depression

Mol.-Gew. Ber. 566. Gef. 553, 554

Beide Jodide sind zwar krystallisiert; indessen konnten nur von dem Salz Zersetzungspunkt 222° meßbare Krystalle erhalten werden. Hr. Dr. A. Fock-Charlottenburg hatte die Freundlichkeit, dieselben zu untersuchen und uns über seinen Befund Folgendes mitzuteilen.

[1]) Dasselbe besteht der Hauptsache nach aus dem Amin-ammoniumsalz (Monojodmethylat), $(C_2H_5)(C_6H_5)N.(CH_2)_3.N(C_2H_5)(C_6H_5)(CH_3)J$, entstanden aus dem Hydrojodid bei der Behandlung mit Soda.

0.2861 g Sbst.: 0.1765 g AgJ.

$C_{10}H_{29}N_2J$. Ber. J 29.94. Gef. J 32.87.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniumjodid] vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: b {010}, m {110}, c {001} und r {$\bar{1}$10}.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 1½ mm lang und ⅕ mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrscht b {010} regelmäßig vor. Die Endflächen konnten bei der geringen Größe und Unvollkommenheit der Krystalle nicht gemessen werden.

Beobachtet: m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) = 70° 28′

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene b {110} 7° gegen die Vertikalachse im spitzen Winkel geneigt.

Die Ausbeute an den beiden isomeren Salzen ist naturgemäß infolge des vielen Umkrystallisierens unbefriedigend; das Jodid vom Zersetzungspunkt 222° entsteht in überwiegender Menge. Das Salz vom Zersetzungspunkt 177° konnten wir bei den ersten Versuchen immer nur in kleinen Quantitäten isolieren; wenn man aber mit besonderer Vorsicht verfährt — besonders bei der Behandlung mit kalter Sodalösung —, so gelingt es, aus 28 g Ditertiärbase 4 g des niedrig schmelzenden Salzes zu gewinnen und außerdem 14—15 g des hoch schmelzenden Jodides. Wesentlich ungünstiger gestaltet sich die Ausbeute an Salz vom Zersetzungspunkt 177° bei der Darstellung auf dem zweiten Wege durch

Einwirkung von Diäthylsulfat auf Trimethylen-*bis*-methylanilin.

1 Mol. Trimethylen-*bis*-methylanilin [1]) wird mit 2½ Mol. frisch destilliertem Diäthylsulfat 3—4 Stdn. auf 80—90° erwärmt, worauf der Überschuß des letzteren durch längeres Kochen mit Wasser zerstört wird; die Jodide werden dann in der Kälte mit überschüssiger Jodkaliumlösung ausgefällt. Die Trennung erfolgt in der oben angegebenen Weise [2]); das niedrig schmelzende Jodid entsteht in sehr geringer Menge (aus 13 g Ditertiärbase wurde in einem Fall gerade eine zur Analyse hinreichende Quantität gewonnen). Im übrigen wurden beide Salze durch Zersetzungspunkt und Krystallhabitus mit den auf dem ersten Wege gewonnenen Jodiden identifiziert.

---

[1]) Vergl. E. Fröhlich, diese Berichte **40**, 764 [1906]; wir fanden den Siedepunkt des Trimethylen-*bis*-methylanilins zu 228—229° bei 15 mm Druck und den Schmelzpunkt zu 50°.

[2]) Die mittlere Fraktion ergab beim Umkrystallisieren ein Salz vom Zersetzungspunkt 150°, das sich aber nicht weiter reinigen ließ; der Analyse nach (Jodgehalt 31.8%) besteht es der Hauptsache nach aus dem Monojodäthylat des Trimethylen-*bis*-methylanilins.

Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

0.1367 g Sbst.: 0.1141 g AgJ.

$C_{21}H_{32}N_2J_2$. Ber. J 44.88. Gef. J 45.08.

Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

0.1503 g Sbst.: 0.1255 g AgJ.

Ber. J 44.88. Gef. J 45.12.

Umlagerungsversuche wurden mit dem niedrig schmelzenden Jodid in verschiedenen Solvenzien vorgenommen; bei mehrstündigem Kochen einer amylalkoholischen Lösung trat fast völlige Zersetzung ein. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure war — abgesehen von einer partiellen Zerlegung — keine Veränderung zu bemerken. Dagegen wurde nach mehrtägigem Kochen einer alkoholischen Lösung ein Salz zurückgewonnen, das nach dem Umkrystallisieren gegen 191° unter Zersetzung schmolz; es gelang indessen bisher nicht, bis zum Zersetzungspunkt 222° zu gelangen.

Chloroplatinate des Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammoniums].

Die Isomerie erhält sich in den Chloroplatinaten; sie wurden in der üblichen Weise aus den freien Ammoniumbasen (aus den Jodiden mittels Silberoxyd) mit Salzsäure und überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure dargestellt. Die erhaltenen amorphen Niederschläge wurden aus siedender 20-prozentiger Salzsäure umkrystallisiert.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (Meso).

0.3229 g Sbst.: 0.0882 g Pt.

$C_{21}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.31.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (Para).

0.1733 g Sbst.: 0.0470 g Pt. — 0.1428 g Sbst.: 0.0386 g Pt.

$C_{21}H_{32}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.12, 27.03.

Beide Chloroplatinate zersetzen sich annähernd bei derselben Temperatur (222°), nachdem schon gegen 216° Schwarzfärbung eingetreten ist. Daß die Salze trotzdem verschieden sind, geht schon aus dem verschiedenen Habitus der Krystalle hervor (einerseits dunkelgelbe Tafeln von rhomboedrischem Habitus, andererseits hellgelbe zugespitzte Prismen). Die Chloroplatinate gehören zwar beide dem monoklinen Krystallsystem an, sind aber trotzdem verschieden. Hr. Dr. A. Fock stellte uns folgende Daten aus seiner krystallographischen Untersuchung zur Verfügung:

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: c = {001}, 0 = {$\bar{1}$11} und m = {110}.

Die Krystalle sind tafelförmig nach c {001} und bis 1 mm lang bezw. breit und 0.2 mm dick. Von den angegebenen Formen wurde m {110} nur mit einer Fläche an einem einzigen Individuum in unvollkommener Ausbildung beobachtet und dementsprechend — bei der Unsicherheit des Messungsresultates — von einer Berechnung des Achsenverhältnisses abgesehen.

Beobachtet:

$$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) = 70^\circ\ 25'$$
$$o : c = (\bar{1}11) : (001) = 49^\circ\ 14'$$
$$m : c = (110) : (001) = 77^1/_2 \text{ ca.}$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet. Ebene der optischen Achsen — Symmetrieebene. Durch c {001} tritt eine Achse aus, und zwar scheinbar ca. 10° gegen die Normale geneigt im stumpfen Winkel β.

Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: b = {010}, m = {110}.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 1½ mm lang und 0.2 mm dick. Von den beiden Formen der Prismenzone herrscht teils b {010}, teils eine Fläche von m {110} vor; meßbare Endflächen konnten nicht aufgefunden werden. So weit bei der trüben und unvollkommenen Beschaffenheit eine optische Untersuchung möglich, scheinen die Individuen regelmäßig Zwillinge darzustellen.

Beobachtet: m : m = (110) : (1$\bar{1}$0) = 81° 51'.

Spaltbarkeit wahrscheinlich nach b {010}. Durch die Flächen des Prismas tritt eine Achse scheinbar ca 30—40° gegen die Normale geneigt aus. Nähere Bestimmung der Neigung und Auslöschungsrichtung bei der Unsicherheit der Auflagerung nicht zu erreichen.

Durch tagelanges Kochen der salzsauren Lösung des Chloroplatinats aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° erhält man beim Auskrystallisieren ein Gemenge, in welchem sich tafelförmige Krystalle befinden, die den Krystallen des anderen Chloroplatinats zum Verwechseln ähnlich sind; bei der Untersuchung im polarisierten Licht tritt indessen die Verschiedenheit hervor: erstlich liegen die Auslöschungsrichtungen nicht diagonal, und zweitens zeigt die optische Achse, welche durch die Auflagerungsfläche austritt, eine weit stärkere Neigung gegen die Normale (30—40°), als bei dem ursprünglichen Chloroplatinat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (Neigungswinkel ca. 10°). Anscheinend liegt hier eine neue Form vor, da die Krystalle auch nicht mit dem Chloroplatinat aus dem Para-Salz identisch sind.

Chloroaurate der beiden isomeren Ammoniumbasen wurden in ähnlicher Weise dargestellt, wie die Chloroplatinate; sie krystallisieren weniger gut. Die Isomerie bleibt auch hier erhalten.

Chloroaurat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Gelbe Kryställchen, die sich gegen 215° zersetzen.

0.2662 g Sbst.: 0.1063 g Au.

$C_{21}H_{32}N_2Au_2Cl_8$. Ber. Au 39.83. Gef. Au 39.93.

Chloroaurat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

Gelbes Krystallpulver vom Zersetzungspunkt 205—206°.

0.2772 g Sbst.: 0.1112 g Au.

$C_{21}H_{32}N_2Au_2Cl_8$ Ber. Au 39.83. Gef. Au 40.12.

Die Pikrate wurden durch Neutralisieren der freien Ammoniumbasen mit waßriger Pikrinsäurelösung dargestellt; hierbei entstehen zunächst schmierige Niederschläge, die dann beim Stehen unter Eiskühlung fest und krystallinisch werden. Beide Pikrate sind durch relative Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet. Das Salz aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° besteht aus undeutlichen Krystallen, welche gegen 129° schmelzen, während das Pikrat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° längliche durchsichtige Prismen bildet, die gegen 165° schmelzen. Die krystallographische Verschiedenheit ließ sich bei der Unvollkommenheit des Materials nicht mit Sicherheit feststellen.

Chloride und Nitrate zeigen keine Krystallisationsfähigkeit.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-camphersulfonat],

aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Ein Gemenge von 32 g Jodid und 38 g *d*-camphersulfosaurem Silber wurde mit Alkohol übergossen, gut durchgeschüttelt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltrieren vom Jodsilber wurden durch vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels 42 g eines festen Salzes erhalten. Es wurde aus warmem Aceton-Essigester wiederholt umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknet.

0.105 g Sbst.: 0.2442 g CO_2, 0.0765 g H_2O — 0.1642 g Sbst.: 0.0945 g $BaSO_4$. — 0.2722 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{41}H_{62}O_8N_2S_2$. Ber. C 63.57, H 8.01, S 8.27, N 3.78.

Gef. » 63.43, » 8.15, » 7.90, » 4.00.

Das *Bis*-Camphersulfonat schmilzt unscharf zwischen 118—120°.

Das Salz wurde aus verschiedenen Solvenzien der fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die Drehwerte der ersten Fraktionen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Nr	Substanz in g	ccm H_2O; Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.1422	20; 2 dm	+ 0.19°	+ 13.36°	+ 103.4°	Essigester und wenig Aceton
2	0.5601	20; 2 »	+ 0.69°	+ 12.32°	+ 95.33°	
3	0.3302	20; 2 »	+ 0.52°	+ 12.7°	+ 98.5°	
4	0.2804	20; 2 dm	+ 0.37°	+ 13.2°	+ 102.1°	Aceton
5	0.1917	20; 2 »	+ 0.25°	+ 13.18°	+ 101.9°	

Eine Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten war nicht eingetreten, wie aus den Molekulardrehungen zu ersehen ist, welche sich in der Nähe des theoretischen Wertes für zwei *d*-Camphersulfosäure-Ionen ($[M]_D = + 103.4^0$) bewegen.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-camphersulfonat],

aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«).

Darstellung, wie oben durch Umsetzung von 8.4 g niedrig schmelzendem Jodid mit 10.1 g *d*-Silbercamphersulfonat in warmer methylalkoholischer Lösung. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsiccator hinterbleibende Salz ist zunächst sirupös, wird aber nach einiger Zeit fest und krystallinisch; es wurde aus Essigester-Aceton wiederholt umkrystallisiert.

0.1518 g Sbst.: 0.3545 g CO_2, 0.1131 g H_2O. — 0.2765 g Sbst.: 0.1635 g $BaSO_4$.

$C_{41}H_{62}O_8N_2S_2$. Ber. C 63.57, H 8.01, S 8.27.
Gef. » 63.69, » 8.51, » 8.05.

Der Schmelzpunkt dieses *Bis*-Camphersulfonats liegt bei 116—118°, fällt also ungefähr mit demjenigen des isomeren Salzes (aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222°) zusammen. Auch sonst ist die Ähnlichkeit der beiden Salze in Bezug auf Krystallhabitus[1]), Löslichkeit usw. so auffallend, daß man an Identität glauben konnte. Die tatsächliche Verschiedenheit zeigt sich jedoch in dem Verhalten der mit Salzsäure versetzten Lösungen gegen Platinchlorid, hierbei fallen die beiden verschiedenen oben beschriebenen Chloroplatinate aus, die mit den früheren Präparaten — auch krystallographisch — identifiziert werden konnten.

Die fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Solvenzien und Lösungsmittelgemischen lieferte auch hier keine Fraktionen, deren Molekulardrehungen eine eingetretene Spaltung in die aktiven Komponenten anzeigten, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Nr	Substanz in g	ccm H_2O, Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.1486	10; 1 dm	+ 0.20°	+ 13.46°	+ 104.2°	Essigester und Aceton
2	0.3223	10; 1 »	+ 0.42°	+ 13°	+ 101°	
3	0.3357	20; 2 »	+ 0.43°	+ 12.8°	+ 99.14°	
4	0.1335	20; 2 dm	+ 0.18°	+ 13.48°	+ 104.4°	Aceton
5	0.1544	20; 2 »	+ 0.21°	+ 13.6°	+ 105.3°	
6	0.1544	20; 2 dm	+ 0.20°	+ 13.0°	+ 101.0°	Chloroform und Äther

[1]) Die Ausbildung der Krystallchen ist so schlecht, daß eine krystallographische Untersuchung nicht möglich war.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-äthyl-methyl-ammonium-*d*-brom-camphersulfonat], aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 222° (»Meso«).

Umsetzung, wie bei den Camphersulfonaten, von 24.7 g Jodid mit 35.6 g *d*-bromcamphersulfosaurem Silber in äthylalkoholischer Lösung: die eingeengte Reaktionsflüssigkeit wird vorsichtig nach und nach mit Äther ausgefällt. Farbloses, krystallinisches Pulver vom Zersetzungspunkt 163°.

0.1327 g Sbst.: 0.2553 g CO_2, 0.0789 g H_2O. — 0.1949 g Sbst.: 0.0972 g $BaSO_4$.

$C_{41}H_{60}O_8N_2Br_2S_2$ Ber. C 52.79, H 6.44, S 6.87

Gef. » 52.48, » 6.65, » 6.85

Die Ergebnisse der Spaltungsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Nr.	Substanz in g	ccm, Rohrlänge	α	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Lösungsmittel zur Fraktionierung
1	0.2849	20, 2 dm	+ 1.72°	+ 60.37°	+ 562.7°	Aceton und Alkohol
2	0.1346	10, 1 »	+ 0.72°	+ 53.47°	+ 498.5°	
3	0.2385	20, 2 »	+ 1.52°	+ 63.73°	+ 594°	Methylacetat und Methylformiat
4	0.4251	20, 2 »	+ 2.49°	+ 58.58°	+ 543.4°	
5	0.2307	25, 1 »	+ 0.51°	+ 55.27°	+ 540.8°	
6	0.3076	20, 2 »	+ 1.71°	+ 53°	+ 494°	
7	0.2212	20, 2 »	+ 1.05°	+ 47.47°	+ 442.4°	

Die molekularen Drehwerte zeigen keinen großen Gang, die Werte von Nr. 4 und 5 entsprechen ungefähr den Molekularrotationen von zwei *d*-Bromcamphersulfosäure-Ionen ($2 \times 270 = 540$). Spaltung konnte nicht eingetreten sein, tatsächlich erwiesen sich die durch Fällen mit Jodkalium regenerierten Ammoniumjodide bei der polarimetrischen Prüfung als inaktiv.

Das *Bis*-Bromcamphersulfonat aus dem Jodid vom Zersetzungspunkt 177° (»Para«) ist amorph und ließ sich auf keine Weise zum Krystallisieren bringen; es bildet spröde, hygroskopische Häute, die bei der Polarisation folgende Zahlen gaben:

0.6332 g Sbst.: $\alpha = + 3.31°$, wonach $[\alpha]_D = + 52.27°$ und $[M]_D = + 487.2°$ (20 ccm Wasser; 2-dm-Rohr).

Das saure Tartrat der Meso-Base wurde aus einem innigen Gemenge des Jodides mit saurem *d*-weinsaurem Kalium durch Erwärmen mit Methylalkohol auf 40° dargestellt; das nach dem Abfiltrieren des Jodkaliums durch Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Salz erstarrte beim Abkühlen auf + 5° zu einer glasartigen Masse, die bei Zimmertemperatur wieder sirupös wurde und nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Trimethylen-*bis*-[phenyl-dimethyl-ammoniumjodid].

Ein Gemisch von 5 g Trimethylen-*bis*-methylanilin und 9 g Methyljodid ist nach 12 Stdn. zu einer festen Masse erstarrt; durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol erhält man Nadeln vom Zersetzungspunkt 216°.

0.1160 g Sbst.: 0.1017 g AgJ.

$C_{19}H_{36}N_2J_2$. Ber. J 47.21. Gef. J 47.34

Die vorstehend beschriebenen Versuche waren der Hauptsache nach schon im Sommer 1907 beendet; sie wurden dann — mit Ausnahme der Spaltungsversuche — mit frisch dargestelltem und sorgfältig gereinigtem Ausgangsmaterial ganz wiederholt und durch verschiedene Kontrollanalysen mit den neuen Präparaten ergänzt. Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. P. Kober danke ich auch an dieser Stelle für die hierbei geleistete wertvolle Hilfe. E. Wedekind.

Straßburg i. E. Chem. Universitäts-Laboratorium im September 1910.

486. Wilhelm Wislicenus und Karl Ruß: Über das 9-Formyl-fluoren oder den Diphenylen-acetaldehyd. II.[1])

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Formyl-fluoren oder Diphenylen-acetaldehyd entsteht leicht durch Kondensation von Ameisensäureester und Fluoren mittels alkoholfreien Kaliumäthylats. Wendet man reine und trockne Materialien an, so beträgt die Ausbeute über 90 % der berechneten Menge. Das erste Reaktionsprodukt ist die (nicht isolierte) Kaliumverbindung, welche in Wasser leicht löslich ist, sich aber in dieser Lösung allmählich zersetzt. Man beobachtet eine langsam zunehmende Trübung, indem sich neben ameisensaurem Salz Fluoren und (durch Luftoxydation) Fluorenon abspaltet. Beim Ansäuern können je nach dem Verfahren zwei Formen des Formylfluorens gefällt werden — die ölige, meist gelb gefärbte »α-Form« und die farblose, krystallisierende, unscharf bei 70° schmelzende »β-Form«. Die naheliegende Vermutung, daß es sich hier um ein Desmotropen-Paar,

$$\text{I.}\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix} > C:CH.OH, \longrightarrow \text{II}\ \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH.CHO,$$

handle, hat sich nicht bestätigt. Wir müssen vielmehr annehmen, daß in reinem Zustande nur der farblose wahre Aldehyd (II.) — die »β-Form« — und ein bernsteinähnliches Polymeres mit dem doppelten Molekulargewicht isolierbar ist. Jene meist gelb gefärbte, in frischem Zustande jedoch fast farblose, zähölige »α-Form« ist, wenn sie aus der noch ätherhaltigen wäßrigen Lösung der Kalium-

[1]) Vergl. diese Berichte **42**, 785 [1909].

verbindung frisch gefällt ist, wohl nur die β-Form, die durch geringe Mengen von Beimengungen, namentlich aber durch den Gehalt an Lösungsmitteln am Krystallisieren verhindert wird. Daß dieses Öl im Exsiccator nicht erstarrt, liegt daran, daß es bald etwas von dem amorphen Polymeren enthält und dann zähflüssig wird. In der Kälte erfolgt die Polymerisation langsam, beträchtlich rascher bei höherer Temperatur. Deshalb sind auch destillierte Präparate niemals frei von der polymeren Form und krystallisieren nicht. Das Formyl-fluoren ist bei vermindertem Druck zwar unzersetzt destillierbar, der Dampf also offenbar monomolekular. Beim Abkühlen des Destillates werden aber Temperaturgebiete passiert, in welchen die Polymerisationsgeschwindigkeit verhältnismäßig groß ist. Das harzartige Polymere selbst ist so gut wie nicht destillierbar, sondern zersetzt sich beim Erhitzen zum größten Teil unter Verkohlung. Da die Polymerisation auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam fortschreitet, so sind ältere Präparate zu weiteren Versuchen nicht mehr zu gebrauchen. Man tut also gut, sich das Formyl-fluoren, wenn man es als Ausgangsmaterial braucht, jedesmal frisch zu bereiten. Zur Reinigung kann man in manchen Fällen die Destillation bei hohem Vakuum benutzen, wenn man kleinere Portionen von ungefähr 10 g rasch destilliert und die Dämpfe schnell und ausgiebig kühlt. Dann enthält das frische Destillat wenig polymeres Produkt. Für die meisten Versuche haben wir es aber vorgezogen, die feste »β-Form« nach dem früher geschilderten Verfahren[1]) darzustellen. In einem an der Hochvakuumpumpe ausgepumpten Exsiccator hält sie sich 1—2 Tage, wenn sie rein ist und in der Kälte auch wohl noch länger.

Bald aber wird sie schmierig, zerfließt zu einem sehr zähen Öl, das nach längerer Zeit ganz in das harte, durchsichtige, bernsteinähnliche Harz übergeht, womit die Umwandlung in das Polymere vollständig geworden ist. Dieses löst sich in Alkohol und kann daraus durch Wasser als gelbliches, amorphes Pulver ausgefällt werden. Beim Erhitzen zeigt es um 70° die Erscheinung des Sinterns, wird bei 100° zu einer durchsichtigen zähen Masse, die bei 115° zusammenfließt.

0.1333 g Sbst. in 17 g Benzol zeigten eine Gefrierpunktsdepression von 0.103°. Mol.-Gew. = 389, für $(C_{14}H_{10}O)_2$ berechnet = 388.

Die Rückumwandlung in das einfache Formyl-fluoren gelingt beim Destillieren nur sehr unvollkommen und in sehr kleiner Menge. Auch Kaliumäthylatlösung vermag das Polymere nicht aufzuspalten,

[1]) a. a. O., S. 787. Vergl. die Dissertation von Ruß, Tübingen 1910, S. 25 f.

das überhaupt fast nicht mehr reaktionsfähig ist und von dem auch weiter keine Derivate erhalten worden sind.

Der Polymerisationsvorgang des Formyl-fluorens wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen verfolgt. Ein frisch dargestelltes und im Vakuum rasch destilliertes, schwach gelb gefärbtes, zähöliges Präparat ergab bei der Gefrierpunktsbestimmung in Benzol nach etwa halbstündigem Stehen ein Mol.-Gew. von 220—239 (für $C_{14}H_{10}O$ berechnet: 194). Nach einem Monat war es in ein gelbes, durch Fingerdruck noch deformierbares Harz verwandelt und zeigte das Mol.-Gew. 323—346. In 3 Monaten war es vollkommen fest wie Bernstein, Mol.-Gew. 360—370.

Auch in Benzollösung geht die Polymerisation vor sich. Krystallisiertes Formyl-fluoren (»β-Form«) löst sich in Benzol vollkommen farblos und zeigt das einfache Molekulargewicht (gef. 197). Am zweiten Tage ist die Lösung schwachgelb, am dritten citronengelb gefärbt. Die Färbung nimmt dann nicht mehr zu und hat mit der Polymerisation wohl nichts zu tun.

Das Molekulargewicht wurde nach 2 Tagen zu 236, nach 5 Tagen zu 250, nach 12 Tagen zu 290, nach 4 Wochen zu 300, nach 6 Wochen zu 310 gefunden. Zu dieser Zeit war also die Polymerisation noch nicht vollständig.

Die Enolform des Formyl-fluorens ist augenscheinlich unbeständig. Bei der Abscheidung durch Säuren aus der Enol-Kaliumverbindung, die bei der Synthese zuerst gebildet wird, tritt eine rasche Umlagerung in die Aldoform ein. Damit stimmt auch das Ausbleiben einer Färbung beim Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung überein. Nur unter besondern Umständen kann man eine Farbenreaktion beobachten. Wenn man nämlich eine kalte alkoholische Lösung des öligen, noch nicht vollständig polymerisierten oder des krystallisierten Formyl-fluorens zuerst mit einer Spur Natronlauge[1]) versetzt und dann eine wäßrige oder besser noch ätherische Lösung von Eisenchlorid hinzutropft, so färbt sich die Flüssigkeit momentan, aber nur vorübergehend intensiv blau.

Wir halten diese Färbung für die normale Eisenchlorid-Reaktion der Enolform, die sich durch die Spur Alkali in kleiner Menge gebildet hat. Die Färbung bleibt nur ganz kurz bestehen. In letzterer Hinsicht ähnelt das Verhalten dem des Fluoren-oxalesters[2]), der in alkoholischer Lösung eine rote, auch rasch verschwindende Eisenchlorid-Reaktion zeigt. Der Grund für diese Erscheinung liegt in der Oxydationswirkung, welche Ferrisalze auf das Formyl-fluoren ausüben. Die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, sondern nur eine Fällung von Eisenhydroxyd, da sie infolge von starker Hydrolyse freies Alkali enthält.

[1]) Lösungen von Soda oder Natriumacetat tun den gleichen Dienst.

[2]) Diese Berichte **33**, 772 [1900].

In Lauge ist das Formyl-fluoren leicht löslich, indem sich offenbar wieder die Umlagerung in die Enolform vollzieht. Es ist somit eine Substanz vom Charakter des Acetessigesters. Dementsprechend wird es beim Kochen der alkalischen Lösung in ameisensaures Salz und Fluoren gespalten. Auch das Verhalten gegen Diazobenzol ist dasselbe, indem der saure Formylrest verdrängt wird.

3 g Formyl-fluoren wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und in der Kälte zuerst mit einer Lösung von 6 g Natriumacetat und dann von 1.5 g diazotiertem Anilin versetzt. Nach einigem Stehen entstand ein gelber Niederschlag, der aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 151—152° krystallisierte und sich als das bekannte Fluorenon-phenylhydrazon erwies.

0.1702 g Sbst. 16 ccm N (17°, 716 mm).

$C_{19}H_{14}N_2$ Ber. N 10.4. Gef. N 10.4.

Ausgezeichnet ausgeprägt ist die tautomere Natur des Formylfluorens. Typische Aldehydreaktionen, wie die Addition von Natriumbisulfit oder Blausäure, treten ebenso leicht ein, wie die eigentlichen Enolreaktionen (Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Phenylisocyanat).

Natriumbisulfit-Verbindung, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}>CH.C<\begin{matrix}OH\\O.SO_2Na\end{matrix}$.

Schüttelt man eine Lösung von Formyl-fluoren in der gleichen Menge Alkohol (es wurde zu diesem Zweck das frisch destillierte Präparat benutzt) mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei. Aus Wasser, das nicht über 60° erwärmt ist, krystallisieren farblose flache Nädelchen, die bei 151—152° unter Zersetzung schmelzen.

0.1634 g Sbst: 0.0386 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{11}O_4SNa$. Ber. Na 7.7 Gef. Na 7.6

Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung auf ca. 70° scheidet sich öliges, zum Teil bereits polymerisiertes Formyl-fluoren aus. Da die Bisulfitverbindung durch Säuren auch erst in der Wärme rasch zersetzt wird, wo die Polymerisation beträchtlich wird, so kann sie nicht zur Reindarstellung des monomolekularen Aldehyds benutzt werden.

Acetylverbindung, $\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}>C:CH.O.CO.CH_3$.

Durch kurzes Kochen von Formyl-fluoren mit der doppelt molekularen Menge Essigsäureanhydrid entsteht dasselbe *O*-Acetat, welches früher[1]) aus der wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung gewonnen

[1]) Diese Berichte 42, 789 [1909].

worden war. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisiert es in annähernd quantitativer Ausbeute in blättrigen, farblosen Krystallen mit dem Schmp. 132—133° aus. Der oben angeführten Konstitutionsformel entspricht die Tatsache, daß es in Chloroformlösung glatt 2 Atome Brom addiert. Verdampft man die Lösung, so hinterbleibt ein fester Rückstand, der aus Alkohol in farblosen Blättchen (Schmp. 146—147° unter Zersetzung) krystallisiert. Die Substanz ist das Dibromid des Acetylproduktes,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> CBr.CHBr.(O.COCH_3).$$

0.1731 g Sbst.: 0.1652 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2B_{12}$. Ber. Br 40.4. Gef. Br 40.6.

Daß das Acetat, wie auch das O-Benzoat des Formyl-fluorens farblos sind, obwohl sie die sonst farbige Gruppierung $\begin{array}{l} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> C:C$ enthalten, ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, daß auch das Benzal-fluoren, wenigstens in krystallisiertem Zustand, farblos ist, und daß den Acylgruppen eine farbaufhellende, »hypsochrome« Wirkung eigen ist[1]).

Einwirkung von Ammoniak auf Formyl-fluoren.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine etwa 40-prozentige, kalte Benzollösung von Formyl-fluoren, so scheidet sich zunächst nichts aus. Nach einer halben Stunde weiteren Einleitens erstarrt die Flüssigkeit zu einem farblosen Krystallbrei, der aus dünnen, verfilzten Nädelchen besteht. Aus Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther läßt sich die Substanz umkrystallisieren. In Alkohol, Äther, Chloroform ist sie leicht löslich, sintert bei 110° und schmilzt bei 148—149° unter Ammoniakabgabe und Gelbfärbung. Auch bei längerem Aufbewahren färbt sie sich allmählich dunkelgelb. Nach der Zusammensetzung ist sie entweder als Imino-methyl-fluoren (I) oder als Aminomethylen-fluoren (II) aufzufassen.

$$\text{I. } \begin{array}{l} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> CH.CH:NH \qquad \text{II. } \begin{array}{l} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> C:CH.NH_2.$$

Die Farblosigkeit spricht zugunsten der ersten Formel.

0.1197 g Sbst.: 0.3820 g CO_2, 0.0656 g H_2O. — 0.1386 g Sbst.: 8.8 ccm N (18.5°, 736 mm).

[1]) Vergl. H. Kauffmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution etc. Aus Ahrens Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 9, 319 [1904].

$C_{14}H_{11}N$. Ber. C 87.0, H 5.7, N 7.2.
Gef. » 87.0, » 6.1, » 7.2.

Wenn man dieses Ammoniakderivat über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es im Sinne der Gleichung

$$2 C_{14}H_{11}N = NH_3 + C_{28}H_{19}N$$

unter Ammoniakabgabe in einen neuen, intensiv gelben, schwer löslichen Körper über. Auch wenn man mit Eisessig erhitzt, erfolgt dieselbe Reaktion, und das gelbe Produkt krystallisiert aus. Schließlich kann man es auch direkt darstellen, wenn man eine etwa 20-prozentige Lösung des Formylfluorens in Äther mit Ammoniakgas sättigt. Die Lösung färbt sich dabei rotgelb. Wird nach einigem Stehen der Äther vertrieben, so hinterbleibt der gelbe Körper als Rückstand. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, obwohl er ihnen eine gelbe Farbe verleiht. Auch in siedendem Toluol löst er sich sehr schwer. Am besten krystallisiert man aus siedendem Nitrobenzol um und erhält dann kleine goldgelbe Prismen, die bei 316—317° schmelzen.

0.1284 g Sbst.: 0.4280 g CO_2, 0.0598 g H_2O. — 0.1247 g Sbst.: 0.4174 g CO_2, 0.0574 g H_2O. — 0.1958 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{28}H_{19}N$. Ber. C 91.0, H 5.1, N 3.8.
Gef. » 90.9, 91.3, » 5.2, 5.1, » 4.0.

Von alkoholischer Kalilauge oder Natriumäthylatlösung wird die Substanz mit intensiv bläulichroter Farbe aufgenommen, die der einer alkalischen Jodeosinlösung ähnlich ist. Beim Stehen verschwindet die Farbe langsam. Die Entstehung und das Verhalten dieser Substanz läßt sich am einfachsten durch folgende Formeln erklären, wobei mit der Salzbildung und dem Farbwechsel eine Umlagerung zu einer desmotropen Form wie bei den Indicatoren angenommen wird:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH.CH:N.CH:C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{matrix} > C:CH.NH.CH:C < \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

gelbe, unlösliche Form — bläulichrote, alkalilösliche Form.

Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf Formyl-fluoren.

Die Anilin-Verbindung des Formyl-fluorens ist schon früher (a. a. O.) beschrieben worden. Ihrer intensiv gelben Farbe wegen muß sie als Enol-Derivat

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{matrix} > C:CH.NH.C_6H_5$$

aufgefaßt werden. Dem entspricht auch ihr Verhalten gegen Brom in Chloroformlösung. Sowohl die gelbe Farbe der Lösung, wie auch

die des Broms verschwinden beim Zusammengeben gleichmolekularer Mengen sofort. Der Bromaddition folgt allerdings eine Zersetzung auf dem Fuße, indem sich bromwasserstoffsaures Anilin ausscheidet.

Eine weitere Stütze für die obige Formel ist die Tatsache, daß sekundäre Amine ebenfalls intensiv gelbe Kondensationsprodukte liefern:

$$\text{I. } \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! C:CH.N \!<\! \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{II. } \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! C:CH.N \!<\! \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{matrix} \!>\! CH_2.$$

Formyl-fluoren wird in der berechneten Menge Äthyl-anilin gelöst. Nach kurzer Zeit erwärmt und trübt sich die Masse. Unter Ausscheidung von Wassertröpfchen entsteht ein dickflüssiges Öl, das nach einigem Stehen beim Anreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrt. Aus einer nicht zu heißen alkoholischen Lösung oder aus Petroläther krystallisiert das Mono-äthylanilid des Formyl-fluorens (I) in feinen kanariengelben Prismen vom Schmp. 95—96°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich.

0.1580 g Sbst: 0.5130 g CO_2, 0.0918 g H_2O. — 0.2360 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{22}H_{19}N$. Ber. C 88.9, H 6.4, N 4.7.
Gef. » 88.6, » 6.5, » 4.7.

Das Piperidinderivat des Formyl-fluorens (II) wurde in alkoholischer Lösung (1 : 2) dargestellt. Beim Zusammengeben erwärmt sich die Lösung, trübt sich nach kurzer Zeit und erstarrt zu einem Krystallbrei.

Aus heißem Alkohol krystallisieren gelbe Täfelchen, die sich beim Erwärmen in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen.

0.1360 g Sbst.: 0.4335 g CO_2, 0.090 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 7.7 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{19}H_{19}N$. Ber. C 87.3, H 7.3, N 5.4.
Gef. » 86.9, » 7.4, » 5.5.

Die Oxime des Formyl-fluorens, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! CH.CH:N(OH)$.

Die beiden stereomeren Oxime des Formyl-fluorens bilden sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin neben einander, wie dies z. B. auch beim Zimtaldoxim [1]) der Fall ist. Doch ist die niedriger schmelzende Form (nach Analogie mit dem Zimtaldoxim würde dies die *anti*-Form sein) in größerer Menge vorhanden. Die Farblosigkeit der

[1]) Dollfus, diese Berichte **25**, 1919 [1892]; Bamberger, Goldschmidt, ebenda **27**, 3428 [1894].

beiden Oxime steht im Einklang mit obiger Formel. Sie sind im Gegensatz zu den oben beschriebenen Anilinderivaten Abkömmlinge der Aldoform.

Zur Darstellung der Oxime muß man reines krystallisiertes Formyl-fluoren benutzen, da eine Beimengung des Polymeren, das in flüssigen, destillierten Präparaten immer vorhanden ist, die Reinigung verhindert.

0.7 g Natrium wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 2.4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 10 ccm Wasser versetzt. Ohne Rücksicht auf das abgeschiedene Kochsalz wurde dann eine Lösung von 6 g Formylfluoren in der achtfachen Menge Alkohol hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde unter schwachem Erwärmen mit Wasser auf ca. 50° bis zur bleibenden Trübung verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt krystallinisch ab. Wenn man dieses mit leicht flüchtigem Ligroin (Sdp. 75—85°) kocht, so bleibt das höher schmelzende Isomere zurück, und aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten das α-Oxim in feinen farblosen Nadeln. Sie schmelzen bei 132—133°, die Schmelze färbt sich beim weiteren Erhitzen von ca. 166° an gelbrot. In Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform ist die Substanz leicht löslich. In warmer Natronlauge löst sie sich unter Gelbfärbung; aus der erkaltenden, mit überschüssiger Lauge versetzten Lösung krystallisieren farblose Blättchen — anscheinend das Natriumsalz — aus.

0.1394 g Sbst.: 0.4112 g CO_2, 0.0666 g H_2O. — 0.2363 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{14}H_{11}ON$. Ber. C 80.3, H 5.3, N 6.7.
Gef. » 80.4, » 5.3, » 6.6.

Das isomere β-Oxim, wahrscheinlich die *syn*-Form, kann auch aus dem eben beschriebenen in bekannter Weise[1]) durch Umlagerung mit Chlorwasserstoff dargestellt werden.

2 g α-Oxim vom Schmp. 132—133° wurden in 20 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Salzsäuregas behandelt. Das ausgefallene salzsaure Salz wurde sofort mit konzentrierter Sodalösung, die mit Äther überschichtet war, zersetzt. Der nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wurde in wenig warmem Toluol gelöst. Durch Zusatz von Petroläther ließ sich das neue Oxim zur Krystallisation bringen.

Das β-Oxim bildet ganz ähnliche, farblose Nadeln wie sein Isomeres. Es schmilzt unter Gelbfärbung bei 166—167°. In Äther und in Petroläther ist es schwerer löslich als die α-Verbindung. In warmer Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe. Aus der stark alkalischen Lösung krystallisieren beim Erkalten farblose Nadeln.

0.1372 g Sbst.: 0.4032 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — 0.1982 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 730 mm).

[1]) E. Beckmann, diese Berichte **22**, 432 [1889].

$C_{14}H_{11}ON$. Ber. C 80.3, H 5.3, N 6.7.
Gef. » 80.1, » 5.2, » 6.7.

9-Cyan-fluoren (Diphenylen-acetonitril), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>CH.CN$.

Nach der von W. Steinkopf[1]) angegebenen Methode mittels Thionylchlorid kann man den beiden stereoisomeren Oximen Wasser entziehen und erhält so das Cyan-fluoren. Zur Unterscheidung von *syn*- und *anti*-Form läßt sich dieses Verfahren nicht benutzen — offenbar, weil die freiwerdende Salzsäure aus der *anti*-Form die der Wasserabspaltung allein zugängliche *syn*-Form durch Umlagerung zu erzeugen vermag.

1 g α- oder β-Formyl-fluoren-oxim wurden in 60 ccm absoluten Äthers gelöst und mit 2.2 g Thionylchlorid versetzt. Die Lösung erwärmte sich dabei öfters bis zum Sieden des Äthers, und es bildete sich ein krystallinischer Niederschlag. Es wurde nun bis zum Aufhören der Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff erwärmt und abgedunstet. Der Rückstand ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das auf diese Weise dargestellte 9-Cyan-fluoren bildet lange, glänzende, farblose Krystallnadeln von quadratischem Querschnitt, die nach vorherigem Sintern bei 151—152° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser und Petroläther, in den übrigen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leicht, in der Kälte mäßig löslich.

0.2062 g Sbst.: 0.6627 g CO_2, 0.0908 g H_2O — 0.1332 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 739 mm).

$C_{14}H_9N$. Ber. C 87.9, H 4.7, N 7.3.
Gef. » 87.6, » 4.9, » 7.4.

Die Substanz ist dadurch gut charakterisiert, daß sie sich — obwohl selbst farblos — mit hellgelber Farbe und auffallender bläulich-grüner Fluorescenz in warmer Natronlauge auflöst. Beim Ansäuern fällt unverändertes Cyan-fluoren aus. Die Substanz ist also zur Salzbildung befähigt, wobei wohl die Umlagerung in eine Imin-Form angenommen werden muß.

Durch Behandeln mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd wird Fluorenon gebildet.

Durch Verseifung mit Säuren kann man das Cyan-fluoren in die Diphenylen-essigsäure überführen.

1 g Cyan-fluoren wurde mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure einige Stunden im Rohr auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 81, 107 [1910].

verdünnt, filtriert und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt. Durch Ausschütteln mit Äther wurden kleine Mengen von Nebenprodukten entfernt und durch Ansäuern die Diphenylen-essigsäure (Schmp. 220—220°) gefällt.

0.1398 g Sbst.: 0.4082 g CO_2, 0.0629 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.0, H 4.8.

Gef. » 79.6, » 5.0.

Es scheint noch nicht bekannt zu sein, daß die Diphenylen-essigsäure in alkalischer Lösung unbeständig ist. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Fluoren.

Benzoyl-hydrazid des Formyl-fluorens,
$[C_6H_4]_2CH.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ oder $[C_6H_4]_2C:CH.NH.NH.CO.C_6H_5$.

2 g Formyl-fluoren wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 1.4 g Benzoylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad krystallisierte das Kondensationsprodukt aus.

Aus Eisessig erhält man es in hellgelben, glänzenden Krystallnadeln (Schmp. 233—234°). Es ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform usw.

0.1311 g Sbst.: 0.3860 g CO_2, 0.0645 g H_2O. — 0.1804 g Sbst.: 14.5 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$. Ber. C 80.7, H 5.2, N 9.0.

Gef. » 80.3, » 5.5, » 9.0.

Das Phenylhydrazon des Formyl-fluorens

ist schon früher beschrieben worden (a. a. O., S. 788). Beim Stehen an der Luft färbt es sich rotgelb. Auch seine Lösungen verändern ihre Farbe, wenn sie an der Luft stehen, und nehmen beim Durchleiten von Luft rasch eine intensiv rote Farbe an. Beim Verdunsten solcher Lösungen erhält man ein Oxydationsprodukt, das sich rascher mit Hilfe von Eisenchlorid, Quecksilberoxyd oder Kaliumpermanganat darstellen läßt.

2 g Phenylhydrazon des Formylfluorens wurden in 15 ccm Aceton gelöst und durch Kochen mit 0.4 g fein pulverisiertem Kaliumpermanganat oxydiert. Nach dem Verdampfen des Acetons wird der Rückstand mit wenig Xylol erwärmt und die dunkelrote Lösung mit Petroläther versetzt. Beim Erkalten krystallisieren dann feine, glänzende, alizarinrote Nadeln vom Schmp. 155—156°. In Alkohol, Äther, Benzol ist die Substanz leicht löslich, schwer in Petroläther. Die Lösungen zeigen etwa die Farbnuance des Kaliumbichromats. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich Spuren mit einem sehr intensiven Purpurrot.

0.1538 g Sbst.: 0.4938 g CO_2, 0.0745 g H_2O. — 0.1508 g Sbst.: 0.4696 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.0906 g Sbst.: 8.3 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{20}H_{14}N_2$. Ber. C 85.1, H 5.0, N 9.9.

Gef. » 85.0, 84.9, » 5.3, 5.0, » 10.3.

In dieser Substanz liegt offenbar eine Azoverbindung vor, die aus dem Phenylhydrazinderivat entstehen kann, wenn dieses in der tautomeren Form reagiert:

$$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>C:CH.NH.NH.C_6H_5 \rightarrow \begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_4\end{matrix}\!>C:CH.N:N.C_6H_5.$$

Die Azoverbindung addiert ein Molekul Brom und geht dabei in einen noch dunkler rot gefärbten Körper über, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe löst. Er läßt sich schwer rein darstellen, weil bei der Einwirkung von Brom etwas zu viel Brom aufgenommen wird. Bringt man zwei Moleküle Brom mit einem Molekül Azoverbindung in Chloroformlösung zusammen, so entwickelt sich Bromwasserstoff, in dem die Flüssigkeit sich blauschwarz färbt. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Aceton in dunkelroten Nadeln (Schmp. 210—211°), ist in Alkohol nicht ganz leicht, in Chloroform, Äther, Benzol leichter löslich und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe aufgenommen. Es hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{13}N_2Br_3$ und ist ein *p*-Brom-benzol-azo-methylen-fluoren-dibromid, dessen Konstitution daraus hervorgeht, daß man es glatter aus dem *p*-Bromphenylhydrazin gewinnen kann. Das eine Bromatom ist also substituierend in die *para*-Stellung des dem Phenylhydrazin angehörigen Benzolkerns eingetreten.

p-Brom-phenylhydrazon des Formyl-fluorens,
$[C_6H_4]_2CH.CH:N.NH.C_6H_4.Br$ oder $[C_6H_4]_2C:CH.NH.NH.C_6H_4.Br$.

Zu einer alkoholischen Lösung von 3 g reinem Formyl-fluoren wurde eine heiße Lösung von 3 g *p*-Bromphenylhydrazin gegeben. Nach kurzer Zeit schied sich das Kondensationsprodukt in sehr guter Ausbeute aus. Aus Aceton (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) krystallisieren gelbe bis bräunlichgelbe, glänzende Blättchen, die bei 158—159° unter Zersetzung schmelzen.

0.1600 g Sbst.: 0.3867 g CO_2, 0.0608 g H_2O. — 0.1710 g Sbst.: 0.0890 g AgBr.

$C_{20}H_{15}N_2Br$.	Ber. C 66.1,	H 4.1,	Br 22.0.
	Gef. » 65.9,	» 4.2,	» 22.1.

Die Substanz ist in warmem Aceton, Benzol, Chloroform, Äther leicht, etwas weniger in Alkohol löslich. An der Luft werden die Lösungen ebenso wie die des Phenylhydrazons rot.

p-Brom-benzolazo-methylen-fluoren,
$[C_6H_4]_2C:CH.N:N.C_6H_4.Br$.

Das *p*-Bromphenylhydrazon des Formyl-fluorens wurde in derselben Weise mit Kaliumpermanganat oxydiert, wie es beim Phe-

nylhydrazon beschrieben worden ist. Das Oxydationsprodukt krystallisiert in tiefroten, glänzenden Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (Schmp. 187—188°). Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiver prachtvoll violetter Farbe.

0.1520 g Sbst.: 0.3751 g CO_2, 0.0478 g H_2O. — 0.1606 g Sbst.: 0.0838 g AgBr.

$C_{20}H_{13}N_2Br$. Ber. C 66.5, H 3.6, Br 22.1.
Gef. » 66.2, » 3.6, » 22.2.

Wenn man die Chloroformlösung dieses Körpers mit der einem Molekül entsprechenden Menge Brom versetzt, so tritt sofort eine Blauschwarzfärbung ein. Krystallisiert man nach dem Verdunsten des Chloroforms den Rückstand aus Aceton um, so erhält man die schon oben beschriebenen tief dunkelroten, feinen Nädelchen vom Schmp. 210—211°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen.

$[C_6H_4]_2CBr.CHBr.N:N.C_6H_4.Br$.

0.1370 g Sbst.: 6.8 ccm N (12°, 743 mm). — 0.1176 g Sbst.: 0.1268 g AgBr.

$C_{20}H_{13}N_2Br_3$. Ber. N 5.4, Br 46.1.
Gef. » 5.8, » 45.9.

Hydrazon des Formyl-fluorens.
$[C_6H_4]_2CH.CH:N.N:CH.CH[C_6H_4]_2$
oder $[C_6H_4]_2C:CH.NH.NH.CH:C[C_6H_4]_2$.

Das Hydrazon erhält man am besten, indem man zu einer alkoholischen Lösung von reinem Formyl-fluoren Hydrazinhydrat, das in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst wurde, hinzufügt. In wenigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem farblosen Brei feiner seideglänzender Nädelchen, der sich in Berührung mit Luft bald rosa färbt. Die Substanz läßt sich aus Benzol umkrystallisieren, wenn man die Einwirkung des Luftsauerstoffs ausschließt. Im andern Fall tritt allmählich immer intensiver werdende Rotfärbung auf. Auch beim Schmelzen (158—160°) färbt sich die Masse rot. Um das Oxydationsprodukt zu fassen, haben wir die Benzollösung mit Quecksilberoxyd gekocht. Die Lösung wird dunkelrot, und beim Erkalten krystallisiert das

Azo-methylen-fluoren, $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}>C:CH.N:N.CH:C<\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}$,

in mikroskopischen, tief dunkelroten, glänzenden Prismen mit blauem Oberflächenschimmer aus. Aus Toluol umkrystallisiert, schmilzt es bei ca. 290°.

0.1286 g Sbst.: 0.3986 g CO_2, 0.0492 g H_2O. — 0.1224 g Sbst.: 8.3 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{28}H_{18}N_2$. Ber. C 87.9, H 4.5, N 7.5.
Gef. » 87.9, » 4.7, » 7.3.

Cyanhydrin des Formyl-fluorens (Diphenylen-milchsäure-nitril), $[C_6H_4]_2.CH.CH(OH).CN$.

4 g krystallisiertes Formyl-fluoren wurden in 4 ccm Alkohol gelöst, 1.4 g pulverisiertes Cyankalium eingetragen und mit 6 cm ca. 15-prozentiger Salzsäure tropfenweise versetzt. Die ganze Flüssigkeit erstarrte zu einer farblosen Masse, die mit Wasser angerührt, abfiltriert und nach dem Trocknen aus Toluol umkrystallisiert wurde. Man erhält farblose, seideglänzende, dünne Nädelchen, Schmp. 142—143°, in quantitativer Ausbeute. Die Substanz ist in den gewohnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich. Einige Grade über dem Schmelzpunkte spaltet sie die addierte Blausäure wieder ab.

0.1697 g Sbst.: 0.5068 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.1658 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.3.
Gef. » 81.5, » 5.0, » 6.0.

Durch Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd wird das Cyanhydrin in Fluorenon ubergefuhrt.

Diphenylen-milchsäure, $[C_6H_4]_2CH.CH(OH).COOH$.

Die Säure entsteht glatt aus dem Nitril, wenn man es mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 125° erhitzt. Aus Nitrobenzol krystallisiert die Säure in farblosen Blättchen vom Schmp. 194—195°. Sie ist in Alkohol, Äther, Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich. Setzt man zu der wäßrigen Lösung eine Eisenchloridlösung, die fast bis zur Farblosigkeit verdünnt ist, so beobachtet man eine deutliche Gelbfärbung, die namentlich für Oxysäuren charakteristisch ist[1]).

0.1542 g Sbst.: 0.4222 g CO_2, 0.0702 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3$. Ber. C 75.0, H 5.0.
Gef. » 74.7, » 5.1.

Verhalten des Diphenylen-milchsäurenitrils gegen Kaliumäthylat.

Ein eigenartiges Verhalten zeigt das Diphenylen-milchsäurenitril beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von etwas Kaliumäthylat

[1]) Landwehr, diese Berichte **19**, 2726 [1886].

(0.25 g Kalium auf 4 g Nitril). Die Lösung färbt sich dunkelbraun und scheidet beim Verdünnen mit Wasser eine intensiv gelb gefärbte Substanz ab. Das gleiche Resultat findet man, wenn man Formyl-fluoren direkt mit Cyankalium behandelt.

3 g Formyl-fluoren in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, wurde mit einer Lösung von 1 g Cyankalium (1 Mol.) in 4 g Wasser versetzt und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelbraune Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei der erwähnten gelben Nädelchen.

Bei dieser Reaktion wird nur die Hälfte des Nitrils in diesen Körper übergeführt, die andere Hälfte verwandelt sich in die Kaliumverbindung des Formyl-fluorens.

Die gelbe Substanz läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren, schmilzt bei 109—110° und ist in den organischen Medien mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich.

0.1408 g Sbst: 0.4584 g CO_2, 0.0572 g H_2O. — 0.1790 g Sbst.: 10.4 ccm N (14.5°, 735 mm).

$C_{15}H_9N$. Ber. C 88.7, H 4.4, N 6.9.
Gef. » 88.8, » 4.5, » 6.7.

Mol.-Gewicht: 0.1380 g Sbst. in 15 g Benzol: $\Delta = 0.240°$. — 0.3133 g Sbst. in 15 g Benzol: $\Delta = 0.513°$.

Mol.-Gew. Ber. 203. Gef. 187, 197.

Der Körper ist aus dem Diphenylen-milchsäurenitril durch Wasserabspaltung entstanden und kann demnach als Cyan-methylen-fluoren,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C:CH.CN,$$

aufgefaßt werden. Auffallend ist die große Beständigkeit gegen verseifende Mittel. Stundenlanges Kochen mit 30-prozentiger Kalilauge, Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° lassen den Körper ganz unverändert. Ebenso wenig wird er durch Eisessig und Kaliumbichromat angegriffen; auch Brom wirkt nicht ein. Dagegen wird er durch Kaliumpermanganat in kochender Acetonlösung in Fluorenon übergeführt. Alkoholische Kalilauge löst ihn bei 150° allmählich unter Ammoniakabspaltung zu einer tiefblauen Flüssigkeit, deren Farbe beim Stehen an der Luft verblaßt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein harziges Produkt ab, das nicht weiter untersucht worden ist.

Einwirkung von Brom auf Formyl-fluoren.

Wenn man zu einer Chloroformlösung des Formyl-fluorens Brom hinzufügt, so verschwindet die Farbe desselben sofort, und eine schwache Bromwasserstoff-Entwicklung macht sich bemerklich. Das

Bromierungsprodukt, das man durch Eindampfen der Lösung erhält, ist ein gelbes Öl, das sich nicht reinigen läßt, da es sich bei dem Versuch der Vakuumdestillation zersetzt. Mit Phenylhydrazin reagiert es unter Wärmeentwicklung. In Alkohol löst es sich leicht auf. Nach einigem Stehen krystallisierten farblose Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 119—120° schmelzen.

0.1938 g Sbst.: 0.4410 g CO_2, 0.0976 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 0.1134 g AgBr. — 0.1936 g Sbst.: 0.1034 g AgBr.

$C_{18}H_{19}O_2Br$. Ber. C 62.3, H 5.5, Br 23.0.

Gef. » 62.1, » 5.6, » 22.9, 22.7.

Mol.-Gewicht: 1.7969 g Sbst. in 17 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.166°.

Mol.-Gew. Ber. 347. Gef. 324.

Nach den Analysenresultaten ist es nicht zweifelhaft, daß das ölige Bromierungsprodukt durch Alkohol in das »Acetal« des Formyl-9-brom-fluorens übergeführt worden ist und daß der Substanz die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > CBr.C < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

zukommt.

Di-biphenylen-bernsteinaldehyd, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > \overset{CHO}{\underset{}{C}} — \overset{CHO}{\underset{}{C}} < \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$.

Wenn man alkoholische Lösungen des Formyl-fluorens mit Eisenchlorid versetzt, so beobachtet man keine Färbung, sondern es entsteht ein farbloser Niederschlag, der das Produkt der Oxydationswirkung des Ferrichlorids ist. Dies geht daraus hervor, daß sich in der Flüssigkeit nachher Ferrochlorid vorfindet. Die gleiche Oxydation kann man mit Kupferacetatlösung erreichen. Kocht man Formylfluoren in alkoholischer Lösung damit, so fällt Kupferoxydul aus. Die Mutterlauge scheidet auf Wasserzusatz das Oxydationsprodukt in etwa 50-prozentiger Ausbeute ab. Als bestes Verfahren hat sich Folgendes bewährt:

Eine etwa 50-prozentige Eisenchloridlösung wird mit der zwei- bis dreifachen Menge Eisessig versetzt. Diese Lösung wird im Überschuß zu einer solchen von Formyl-fluoren in der fünf- bis sechsfachen Menge Eisessig zugesetzt und die Flüssigkeit einige Zeit gekocht. Nach dem Erkalten fällt Wasser einen feinen, gelblichen Niederschlag aus, der aus heißem Eisessig in farblosen, glänzenden Prismen krystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz erreicht ca. 70%. Der Körper schmilzt bei 215—216° und ist in Benzol, Chloroform und Aceton ziemlich leicht, in Alkohol und Äther weniger löslich. Die

Verbrennung dieser hochmolekularen Substanz machte Schwierigkeiten, die sich aber nach dem von R. Scholl[1]) angegebenen Verfahren leicht beseitigen ließen.

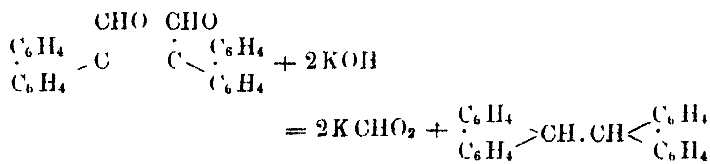
0.2824 g Sbst.: 0.9002 g CO_2, 0.1204 g H_2O. — 0.2272 g Sbst.: 0.7238 g CO_2, 0.0978 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_2$. Ber. C 87.0, H 4.7.
Gef. » 86.9, 86.9, » 4.8, 4.8.

0.3422 g Sbst. in 20.1 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.215°. — 0.2630 g Sbst. in 15.6 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.330°.

$C_{28}H_{18}O_2$ Ber. Mol.-Gew. 386. Gef. Mol.-Gew. 354, 368.

Das bewegliche Wasserstoffatom des Formyl-fluorens wird also unter Verkettung zweier Reste aboxydiert. Es ist bemerkenswert, daß es beim Kochen der Eisessiglösung mit Zinkspänen ebenso leicht wieder unter Sprengung der Kohlenstoffbindung aufgenommen wird. Man erhält Formyl-fluoren zurück. Als Beweis für die oben angegebene Formel kann die Spaltung durch alkoholisches Kali in Kaliumformiat und Di-biphenylen-äthan angesehen werden.



Am besten bereitet man sich eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung, die mit einer Spur Wasser und der berechneten Menge des pulverisierten Oxydationsprodukts am Rückflußkühler gekocht wird. Die suspendierte Substanz wird bald durch einen krystallinischen Niederschlag ersetzt, den man mit Benzol auskocht. Im Rückstand bleibt dann ameisensaures Kalium, aus der filtrierten Lösung krystallisiert das bekannte Dibiphenylenäthan in farblosen Nadeln (Schmp. 244—245°, Ausbeute ca. 85% der theoretischen Menge).

0.1358 g Sbst.: 0.4680 g CO_2, 0.0684 g H_2O.

$C_{26}H_{18}$. Ber. C 94.5, H 5.5
Gef. » 94.0, » 5.7

[1]) Diese Berichte **43**, 342 Anm. [1910]

437. M. Kauffmann und D. Vorländer: Über den Nachweis des Cholins, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Trimethylamins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]
(Eingegangen am 4. Oktober 1910.)

Cholin ist nicht so leicht nachzuweisen, als in vielen Fällen angenommen wird. Donath[1]) glaubt, durch sägeförmige Krystalle eines Platinchloriddoppelsalzes das Cholin in der Lumbalflüssigkeit nachgewiesen zu haben. Mott[2]) gibt Zeichnungen oktaedrischer Krystalle eines Platinchloridsalzes, das er aus 15-prozentigem Alkohol krystallisiert hat und für Cholin als charakteristisch ansieht, obgleich die Existenz eines regulären oktaedrischen Cholin-Platinchlorids noch in Frage steht

1. Das Chloroplatinat des Cholins.

Ein oktaedrisches Cholin-Platinchlorid hat zuerst Hundeshagen[3]) aus verdünntem Alkohol als wasserfreies Salz erhalten, während Jahns[4]) unter den gleichen Bedingungen 1 Molekül Krystallwasser darin fand[5]). Gulewitsch[6]), der sich eingehend mit dem Cholin beschäftigte, hat dagegen Oktaeder des Cholinchloridplatinats überhaupt nicht angetroffen.

Wir haben zunächst die verschiedenen Angaben über das Chloroplatinat nachgeprüft. Cholinchlorid wurde nach Wurtz aus Äthylenoxyd und Trimethylamin hergestellt. Dabei ergab sich, daß das Präparat stets Trimethylaminhydrochlorid enthält, weil das Cholin sich sowohl in wäßriger, alkalischer Lösung, als auch in salzsaurer Flüssigkeit bei genügender Konzentration in der Wärme immer ein wenig zersetzt. Auch das käufliche Cholinchlorid enthält stets Trimethylaminhydrochlorid. Wir fanden, daß das Trimethylamin sich entfernen läßt, wenn man die kalte, verdünnte Lösung der Cholinbase mit Barytwasser oder Silberoxyd versetzt und während einiger Tage einen kohlensäurefreien Luftstrom hindurchsaugt. Die Ausbeute betrug mit dieser Modifikation 76 % der Theorie.

Da das Trimethylaminplatinchlorid in Oktaedern krystallisiert, so ist besonders hervorzuheben, daß die von uns angewandte Cholinchloridlösung kein Trimethylamin oder nur äußerst geringe Spuren

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **39**, 529. [2]) Path. d. Nervensyst. S. 70.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **28**, 246. [4]) Diese Berichte **23**, 2973 [1890].
[5]) Vergl. auch E. Schulze und Maxwell, diese Berichte **22**, 1829 [1889].
[6]) Ztschr. f. physiol. Chem. **24**, 513.

davon enthielt, welche kaum durch den Geruch beim Übergießen mit kalter, verdünnter Natronlauge zu erkennen waren.

Das Cholinplatinchlorid läßt sich aus der wäßrigen, mit Platinchlorid versetzten Lösung des Cholinchlorids mit Alkohol und Äther als scheinbar amorpher, vielleicht äußerst fein krystallisierter, gelblicher Niederschlag ausfällen. Zum Umkrystallisieren verwendeten wir eine heiße Mischung von 4 Volumen Wasser und 5 Volumen Weingeist. Das Cholinplatinchlorid krystallisiert aus Alkohol-Wasser in regulären Formen, Oktaedern, Würfeln oder Kombinationen von Würfel und Oktaeder, welche zwischen gekreuzten Nikols unter dem Polarisationsmikroskop einheitlich optisch isotrop sind.

Wenn einige Autoren das reguläre Cholinplatinchlorid überhaupt nicht beobachtet haben, so liegt dies in dem Umstand, daß sie beim Umkrystallisieren nur mit wäßrigen Lösungen gearbeitet haben, welche das monokline[1]) wasserfreie Cholinplatinchlorid ergeben. Aus heißer, alkoholisch-wäßriger Lösung krystallisiert dagegen nach unseren Beobachtungen stets das reguläre Cholinplatinchlorid aus.

Wir haben in dem regulären Cholinplatinchlorid in Übereinstimmung mit Hundeshagen keine wesentliche Menge Wasser gefunden. Der Dimorphismus wird demnach nicht durch den Krystallwassergehalt der Salze hervorgerufen, sondern beide Salze sind wasserfrei und isomer.

0.9295 g des frisch umkrystallisierten, nur mit Alkohol und Äther gewaschenen, oktaedrischen Salzes verloren im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure nach 2 Tagen 2.5 mg, nach 26 Tagen im Ganzen 5 mg; d. i. etwa 0.5 %. Etwa ebensoviel verloren verschiedene andere Portionen des Salzes, welches beim Erwärmen im Trockenschrank bis auf 105° nicht weiter an Gewicht abnimmt. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Salzes ergibt, daß es wasserfrei ist.

Es ist nach dem Trocknen unverändert in seiner regulären Krystallgestalt und nicht hygroskopisch.

0.1870 g Sbst.: 0.1360 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.1804 g Sbst.: 0.1300 g CO_2, 0.0790 g H_2O. — 0.3013 g Sbst.: 13.0 ccm N (20°, 759 mm). — 0.3349 g Sbst.: 14.0 ccm N (24°, 761 mm). — 0.3191 g Sbst.: 0.4412 g AgCl. — 0.4892 g Sbst.: 0.6798 g AgCl. — 0.3264 g Sbst.: 0.1030 g Pt. — 0.4225 g Sbst.: 0.1339 g Pt. — 0.3103 g Sbst.: 0.0971 g Pt. — 0.1711 g Sbst.: 0.0543 g Pt. — 0.2449 g Sbst.: 0.0781 g Pt.

$C_{10}H_{28}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. C 19.5, H 4.6, N 4.6.
Gef. » 19.8, 19.7, » 5.0, 4.8, » 4.9, 4.7.
Ber. Cl 34.6, Pt 31.7.
Gef. » 34.2, 34.4, » 31.6, 31.7, 31.3, 31.7, 31.9.

[1]) »Rhombische« Krystalle haben wir nicht erhalten. Die entsprechende Angabe in der Literatur beruht vielleicht auf einem Irrtum, da monokline Platten auch das Aussehen von Rhomben haben können. Vergl. Rinne, diese Berichte **18**, 2520 [1885].

Daß das monokline Salz im frisch krystallisierten Zustande gleichfalls kein Krystallwasser enthält, wurde durch besondere Versuche festgestellt: Gef. Pt 31.4 und 31.5. Es ist nach dem völligen Trocknen bei 95—105° oder im Vakuum nicht hygroskopisch und sogar als Pulver luftbeständig. Im Vergleich zum oktaedrischen Salz ist das monokline Salz etwas dunkler orange gefärbt.

Als spez. Gewicht ergab sich durch Wägung unter Toluol beim monoklinen Salz 1.880, beim oktaedrischen 1.806.

Die beiden Salze sind in Wasser äußerst leicht löslich und schmelzen bei 215—240° unter Aufschäumen; die Schmelzpunkte sind nicht genau, weil die Salze vor dem Schmelzen sich teilweise zersetzen.

2. Nachweis von Cholin mittels der Dimorphie der Platinchloridverbindungen.

Daß man mit Würfeln und Oktaedern, sägeformig oder anders geformten regulären Krystallen eines Chloroplatinats kein Cholin erkennen kann, ist ohne weiteres vorauszusetzen. Die darauf gestützten Angaben über das Vorkommen von Cholin in der Lumbalflüssigkeit des Rückenmarks erwiesen sich sämtlich als irrtümlich[1]). Dagegen fanden wir in dem Dimorphismus des Chloroplatinats ein überaus empfindliches Hilfsmittel zum Nachweis des Cholins. Die Krystallform der beiden Salze, des monoklinen und des regulären Cholinplatinchlorids bleibt beim Erhitzen der trocknen Salze bis auf 180° unverändert. Sobald man jedoch das reguläre Salz in Wasser löst oder mit Alkohol befeuchtet an der Luft zerfließen läßt und dann durch Abdunsten oder Eindampfen aus der wäßrigen Lösung wieder abscheidet, so verwandelt es sich in das monokline Salz, dessen Formen unter dem Polarisationsmikroskop durch starke Doppelbrechung von dem regulären Salz genau zu unterscheiden sind. Andererseits kann man dieses monokline Salz durch Aufkochen mit einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Wassers lösen und durch Auskrystallisieren beim Erkalten alsbald in das reguläre Salz zurückverwandeln. Die Umwandlung läßt sich beliebig oft an kleinsten Kryställchen, besonders leicht unter dem heizbaren Polarisationsmikroskop, verfolgen. Soweit uns bekannt, gibt es bisher weder unter den anorganischen, noch unter den organischen Chloroplatinaten einen solchen Dimorphismus. Um die so oft beobachteten

[1]) M. Kaufmann, Über den angeblichen Befund von Cholin in der Lumbalflüssigkeit. Neurolog. Zentralbl. **1908**, Nr. 6. Ztschr. f. physiol. Chem. **66**, 343 [1910].

regulären Platinsalze, die aus Mischungen von Wasser und Alkohol krystallisieren, auf Cholin zu prüfen, braucht man nur ein Krystallchen mit Wasser zu betupfen und einzudampfen: bleibt die Krystallform dabei optisch isotrop, so handelt es sich um Kalium, Ammonium, Trimethylammonium, Tetramethylammonium u. a., deren reguläre Platinchloridsalze mit Wasser unverändert bleiben. Verwandeln sie sich aber in stark doppeltbrechende Krystalle, so liegt sehr wahrscheinlich Cholin vor. Besonders der Gegensatz zum Neurin, dessen reguläres Chloroplatinat mit Wasser unverändert bleibt, tritt bei der Probe scharf hervor.

Zur weiteren Kennzeichnung des Cholins ist die wiederholt beschriebene, in Wasser nicht leicht lösliche Goldchloridverbindung sehr geeignet. Allerdings ist dabei zu beachten, daß auch Trimethylamin eine solche Goldverbindung gibt; beide sind optisch anisotrop.

Vor kurzem erschien von Malengreau und Lebailly eine Mitteilung über Homocholine[1]), die uns veranlaßte, diese Oxypropyltrimethyl-ammoniumverbindungen zu prüfen. Die Platinsalze, welche Hr. Malengreau uns freundlichst übersandte, zeigten nicht den Dimorphismus des Cholinplatinchlorids[2]).

3. Zersetzung des Cholins und Nachweis von Trimethylamin durch den Geruch.

Wenn die Probe mit Platinchlorid oder Goldchlorid versagt, so muß eine Salzmischung, die Cholinchlorid enthält, wenigstens beim Erhitzen und Destillieren mit stark konzentrierter Kalilauge Trimethylamin ergeben. Die geringsten Spuren von Trimethylamin und ähnlichen Aminen erkennt man, wie jedermann weiß, am Geruch. Nach unseren Versuchen sind $^{1}/_{2000000}$ g Trimethylamin noch deutlich nachzuweisen[3]). Ist der Geruch nicht wahrnehmbar, so kann kein Cholin in der zu untersuchenden Mischung vorhanden sein.

Bei diesen Versuchen haben wir einige Beobachtungen gemacht, welche noch wenig bekannt und doch der Beachtung würdig sind. Das Trimethylamin zeigt in höchst charakteristischer Weise eine Erscheinung, welche wir »Geruchsumschlag« nennen möchten: Eine Trimethylaminlösung hat zwar bei den ersten Riechproben den charakteristischen Geruch, dann erhält man den Eindruck eines Mono-

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **67**, 35 [1910].

[2]) Bei dem γ-Homocholinplatinchlorid fanden wir Andeutungen von Dimorphismus, doch bildete das aus Wasser krystallisierende Platinsalz auch reguläre Formen, und die Löslichkeit der Salze ist von denen des Cholins verschieden.

[3]) Vergl. auch E. Fischer und Penzold, Ann. d. Chem. **239**, 131.

alkylamins und schließlich konstant von Ammoniak. Die Methylgruppen werden scheinbar vom Geruchssinn abgespalten bis zum Ammoniak. Meist genügt einmaliges, kurzes Riechen, um den Geruchsumschlag zu vollenden. Die Folge davon ist, daß man während einiger Minuten oder Stunden, zuweilen auch während mehrerer Tage, geringe Mengen von Trimethylamin überhaupt nicht mehr riecht, größere Mengen nur als Ammoniak erkennt.

Einen Geruchsumschlag zeigen viele andere übelriechende Stoffe in ähnlicher Weise wie Trimethylamin, z. B. Mercaptane, Thioäther, Acrylsäureester und Isonitrile, bei denen der anfangs widerliche Geruch sich beim Riechen nach wenigen Sekunden in einen angenehmen ätherischen verwandelt. Andere Stoffe, wie Pyridin, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Phenylsenföl, wirken auch lähmend auf den Geruchsinn, geben aber keinen oder nicht so deutlichen Geruchsumschlag. Bei Phenolen, Dialkylanilinen, Indol, Skatol, Naphthalin, Benzaldehyd, Campher, Menthol, Äpfeläther, Fettsäuren und vielen anderen ist auch bei längerem Riechen keine Veränderung der Geruchsempfindung zu konstatieren, abgesehen natürlich von deren Verminderung und Abstumpfung[1]).

Der Geruchsumschlag gibt die Erklärung für einige Beobachtungen, die in der Literatur und auch in Lehrbüchern unrichtig gedeutet worden sind. Jene übelriechenden Stoffe sollen nämlich in reinem Zustande einen angenehm-ätherischen Geruch haben und nur in unreinem Zustande stinken; z. B. Methylisonitril nach Henry, Äthylsulfid nach Finkh[2]). Besonders die letztere Angabe, daß Thioäther nach dem Erhitzen mit Kupferpulver auf 260—300° ihren üblen Geruch verlieren und angenehm ätherisch riechen, hat Aufsehen gemacht. Jedoch nach unseren Versuchen beruhen alle diese Angaben auf Sinnestäuschung, verursacht durch Geruchsumschlag. Beim Probieren mit frischer Nase haben auch die reinsten Präparate ihren üblen Geruch, der dann sogleich angenehm ätherisch wird. Bei einiger Beschäftigung mit den Präparaten herrscht der angenehm-ätherische Geruch für Stunden und Tage allein vor.

---

[1]) Vergl. M. Kauffmann, Über eigentümliche Geruchsanomalien einiger chemischer Körper; Ztschr. f. Sinnesphysiologie **42**, 270 [1907]. Der Geruchsumschlag wurde dadurch erklärt, daß beim Riechen außer dem Riechnerven (Olfactorius) auch der Empfindungsnerv (Trigeminus) mit beteiligt ist. Das Ätherische, Beißende, Prickelnde wird durch letzteren Nerv vermittelt. Beim Riechen tritt nun bei einigen Stoffen rasch eine Betäubung des Olfactorius ein, während der Empfindungsnerv weiter funktioniert und also schließlich die ätherische usw. Geruchskomponente vermittelt.

[2]) Diese Berichte **27**, 1239 [1894].

Wir haben uns an die Arbeit gemacht und die sämtlichen Versuche von Finkh mit Äthylsulfid und Amylsulfid und Kupferpulver wiederholt; es waren 59 Einschlußrohre dazu erforderlich. Die Thioäther bewahren beim Erhitzen mit Kupferpulver ihre charakteristischen Eigenschaften, und sie bilden ebenso wie Trimethylamin, Acrylsäureester und Phenylisonitril vorzügliche Beispiele für den oben definierten Geruchsumschlag.

4. Verhalten des Cholins gegen Säurechloride.

Durch Erhitzen von Cholinchlorid mit Benzoylchlorid im Rohr auf 100° hat Nothnagel[1]) ein Benzoyl-cholin dargestellt, dessen Platinchloridsalz als sehr schwer löslich bezeichnet wird. Wir können diese Angaben bestätigen. Man erhält das Platinsalz leicht, auch ohne im Einschlußrohr zu erhitzen, durch 2—3-stündiges Erwärmen von Cholinchlorid mit überschüssigem Benzoylchlorid im Wasserbad. Aus der wäßrigen Lösung des Reaktionsprodukts fällt mit Platinchlorid das sogar in heißem Wasser schwer lösliche Chloroplatinat des Benzoyl-cholins aus, welches aus kochendem Wasser in doppeltbrechenden Pyramiden krystallisiert. Den Schmelzpunkt fanden wir übereinstimmend mit Nothnagel bei 206°.

Die Benzoylierung des Cholins läßt sich nach unseren Versuchen nicht in der Weise ausführen, daß man eine wäßrige, mit Alkalilauge übersättigte Cholinchloridlösung mit Benzoylchlorid schüttelt. Das Cholin ist so nicht nachzuweisen. Auch andere Versuche, das Cholin in Lösungen durch Acylierung in charakteristische Verbindungen zu verwandeln oder mit Säuren auszufällen, blieben ergebnislos.

Durch Erhitzen von festem Cholinchlorid[2]) mit überschüssigem Benzolsulfochlorid während 8 Stunden im Kochsalzbade erhielten wir Chloräthyl-trimethyl-ammoniumchlorid, welches wahrscheinlich identisch ist mit der von E. Schmidt und J. Bode auf anderem Wege dargestellten Verbindung. Wir haben das sirupartige Reaktionsgemisch (aus 9 g Cholinchlorid und 13 g Benzolsulfochlorid), in dem sich schwefelfreie Krystallblättchen und Nadeln befanden, in 500 ccm Wasser gelöst, die wäßrige Lösung durch Schütteln mit Äther vom Überschuß des Benzolsulfochlorids befreit und mit Platinchlorid versetzt. Der entstehende dicke, gelbe Niederschlag (10.2 g) besteht aus mikroskopisch kleinen, regulären Krystallen, enthält nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther keinen Schwefel. Er ist in heißem Wasser schwer löslich und

[1]) Beilstein II, 1176, »Privatmitteilung«.

[2]) Infolge seiner großen Zerfließlichkeit war das angewandte Cholinchlorid wasserhaltig.

krystallisiert daraus in schönen, optisch isotropen Oktaedern; Schmp. 251°.

Die analytischen Daten stimmen bei verschiedenen Präparaten nahezu auf das Chloräthyl-trimethyl-ammoniumchlorid-platinchlorid, $[(CH_3)_3(C_2H_4Cl)N]_2PtCl_6$.

$C_{10}H_{26}N_2Cl_8Pt$.	Ber.	C 18.4,	H 4.0,	N 4.3,	Cl 43.5,
	Gef.	» 17.3, 19.3,	» 3.9, 4.2,	» 4.9, 4.7,	» 42.5, 43.4,
	Ber.	Pt 29.9.			
	Gef.	» 30.0, 29.6, 29.7, 29.0, 29.8.			

Ein Teil des Platinsalzes wurde in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und in das Goldchloridsalz verwandelt, welches in heißem Wasser löslich ist und daraus in gelben, feinen, doppelbrechenden Nädelchen krystallisiert.

$C_5H_{13}NCl_5Au$. Ber. Au 42.7. Gef. Au 42.2, 42.6.

Von Interesse ist die physiologische Wirkung des Chlorids der Base. Eine Maus wurde von 7 mg Salz durch Einspritzen der Lösung unter die Haut nach 37 Minuten getötet.

Da nach Krüger und Bergell weniger als 1 mg Neurinchlorid eine Maus unter Krämpfen in 1—2 Minuten töten, Cholinchlorid aber erst in größeren Portionen giftig wirkt, 20 mg subcutan keine Vergiftungserscheinungen hervorrufen, 40 mg das Tier nach 5 Minuten töten, so steht die Chloräthylbase in bezug auf ihre Giftigkeit in der Mitte zwischen Neurin und Cholin.

5. Einwirkung von Trimethylamin auf Benzolsulfochlorid.

Bei den Versuchen über die Acylierung des Cholins wurde zum Vergleich eine wäßrige Lösung von Trimethylamin mit Benzolsulfochlorid geschüttelt. Hierbei bildet sich eine Verbindung, welche vielleicht als das erste bisher isolierte, quaternäre Ammoniumsalz aus tertiärem Amin und Säurechlorid gelten darf.

Wir versetzten 500 g wäßrige 33-proz. Trimethylaminlösung unter Umschütteln und unter Kühlung in kleinen Portionen mit 150 g Benzolsulfochlorid. Nach Entfernung des unveränderten Sulfochlorids durch Ausschütteln der Amin-Lösung mit Äther und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure entsteht auf Zusatz von Platinchlorid allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher durch seine Doppelbrechung leicht als verschieden von Trimethylaminplatinchlorid zu erkennen ist. Das neue Platinsalz wurde nach etwa 8-stündigem Stehen abfiltriert; Ausbeute 11.6 g. Es ist schwefelhaltig, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus in anisotropen, prismatischen oder tafeligen Formen. Der Schmp. 209—223° ist nicht konstant. Bei längerem Erhitzen der neutralen oder sauren, wäßrigen Lösung und

auch beim Stehen der Amin-Lösung wird es zersetzt. Beim Übergießen mit kalter Natronlauge wird kein Trimethylamin in Freiheit gesetzt; erst beim Erhitzen mit der Lauge entwickelt sich Trimethylamin, welches mit Platinchlorid identifiziert wurde und weder Dimethylamin noch Monomethylamin enthielt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phenol.

Die geringe Menge des ausgeschiedenen Platinsalzes ließ anfangs vermuten, daß es sich um eine im käuflichen Trimethylamin enthaltene Verunreinigung handle. Wir haben daher das unveränderte Trimethylamin aus der Mutterlauge des Platinsalzes abgeschieden und von neuem mit Benzolsulfochlorid zusammengebracht. Die schwer lösliche, schwefelhaltige Platinverbindung wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen immer wieder gebildet. Man erhält sie auch, wenn man umgekehrt 15 g wäßrige 33-prozentige Trimethylaminlösung allmählich zu 15 g in Wasser suspendiertem Benzolsulfochlorid hinzusetzt. Dagegen entstand sie nicht, als wir versuchten, durch mehrtägiges Schütteln der Agenzien die Ausbeute zu verbessern, und ferner auch nicht, als Benzolsulfochlorid in Benzollösung mit trocknem, gasförmigem Trimethylamin oder mit wäßriger Trimethylaminhydrochloridlösung zusammenkam. Dimethylamin und Monomethylamin geben nach dem Schütteln ihrer wäßrigen Lösungen mit Sulfochlorid keine entsprechende Platinverbindung. Versetzt man eine Lösung von Trimethylaminhydrochlorid zuerst mit Benzolsulfosäure und dann mit Platinchlorid, so krystallisiert Trimethylaminchloroplatinat schwefelfrei aus.

Die Analysen des Chloroplatinats und des Chloroaurats der schwefelhaltigen neuen Base führen zu der Formel eines quaternären Ammoniums, $(CH_3)_3(C_6H_5.SO_2)N$. Gleichwohl ist die Zusammensetzung noch nicht sicher, weil der aus den Analysen berechnete Krystallwassergehalt der Salze durch direkte Bestimmung nicht ermittelt werden konnte. Auch ist der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden worden.

Die Platin- und Goldchloridverbindungen gaben bei kurzem Erhitzen bis 150° kein Wasser ab, und bei längerem Erhitzen werden sie zersetzt.

0.2363 g Sbst.: 0.2088 g CO_2, 0.0820 g H_2O. — 0.2575 g Sbst.: 0.2291 g CO_2, 0.0915 g H_2O. — 0.2217 g Sbst.: 0.1936 g CO_2, 0.0733 g H_2O. — 0.3400 g Sbst.: 0.3138 g CO_2, 0.1143 g H_2O. — 0.2324 g Sbst.: 0.2151 g CO_2, 0.0832 g H_2O. — 0.4856 g Sbst.: 13.6 ccm N (13.6°, 759 mm). — 0.6602 g Sbst.: 19.3 ccm N (18.1°, 759 mm). — 0.5332 g Sbst.: 0.2806 g $BaSO_4$. — 0.4760 g Sbst.: 0.2380 g $BaSO_4$. — 0.5004 g Sbst.: 0.2595 g $BaSO_4$. — 0.5020 g Sbst.: 0.4935 g AgCl. — 0.6104 g Sbst.: 0.5934 g AgCl. — 0.3826 g Sbst.: 0.3854 g AgCl. — 0.4190 g Sbst.: 0.4183 g AgCl. — 0.5020 g Sbst.:

0.1126 g Pt. — 0.5027 g Sbst.: 0.1135 g Pt. — 0.2453 g Sbst.: 0.0545 g Pt. — 0.2075 g Sbst.: 0.0461 g Pt. — 0.3938 g Sbst.: 0.0897 g Pt. — 0.4400 g Sbst.: 0.0992 g Pt. — 0.4030 g Sbst.: 0.0903 g Pt. — 0.2570 g Sbst.: 0.0570 g Pt. — 0.4441 g Sbst.: 0.1015 g Pt. — 0.4860 g Sbst.: 0.1073 g Pt. — 3.7288 g Sbst.: 0.8428 g Pt — 4.6005 g Sbst.: 1.0220 g Pt.

$[(CH_3)_3(C_6H_5.SO_2)N]_2PtCl_6 + 4H_2O$ (?)

Ber. C 24.5, H 4.1.

Gef. » 24.1, 24.3, 23.8, 25.2, 25.2, » 3.9, 4.0, 3.7, 3.8, 4.0.

Ber. N 3.2, S 7.3, Cl 24.2.

Gef. » 3.3, 3.3, » 7.2, 6.9, 7.1, » 24.3, 24.0, 24.9, 24.7.

Ber. Pt 22.2.

Gef. » 22.4, 22.6, 22.2, 22.2, 22.8, 22.5, 22.4, 22.2, 22.9, 22.1, 22.6, 22.2.

Durch Zerlegung des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff gelang es, das Chlorid der Base in Nadeln zu erhalten, indessen war dasselbe nicht rein; schon beim Eindampfen der wäßrigen Lösung trat geringe Zersetzung ein. Die Chloridlösung gibt mit Pikrinsäure eine gelbe Fällung, mit Quecksilberchloridlösung einen amorphen, weißen Niederschlag, mit Quecksilberjodid-Kaliumjodid einen aus prismatischen Krystallen bestehenden gelblichen Niederschlag, mit Cadmiumjodid-Kaliumjodid weiße, dann rötliche Fällung usw. (Trimethylaminhydrochlorid wird von den letzteren Reagenzien kaum gefällt).

Hr. Prof. H. Hildebrandt hatte die Freundlichkeit, mit der wäßrigen Chlorid-Lösung der Base einige Versuche anzustellen, die dafür sprechen, daß es sich um ein quaternäres Ammoniumsalz handelt. »Zur Anwendung kamen Lösungen des salzsauren Salzes von 1—1.5 %. Bei mittelgroßen Fröschen (40 g) rief subcutane Injektion von 15 mg Curare-Wirkung hervor, während 10 mg noch ohne Wirkung waren. Trimethylaminhydrochlorid hat erst in großen Dosen (0.1—0.2 g) lähmende Wirkung. Doch ist die Wirkung der neuen Base wesentlich schwächer, als die des Tetramethylammoniumhydroxyds und des Trimethylphenylammoniumhydroxyds, welche bereits in Mengen von 1—2 mg intensive Wirkung am Frosch zeigen.«

Aus dem Chlorid wurde mit Goldchlorid das in Wasser schwer lösliche Chloroaurat hergestellt. Mikroskopisch zeigten sich doppeltbrechende Nadeln; Schmp. 196°, Zersetzungspunkt 246°.

0.3144 g Sbst.: 0.1089 g Au. — 0.8120 g Sbst.: 0.2770 g Au. — 0.4050 g Sbst.: 0.1397 g Au. — 0.2787 g Sbst.: 0.0958 g Au. — 0.3245 g Sbst.: 0.3313 g AgCl. — 0.3584 g Sbst.: 0.3572 g AgCl. — 0.3285 g Sbst.: 0.1260 g $BaSO_4$. — 0.4608 g Sbst.: 0.2056 g $BaSO_4$. — 0.8294 g Sbst.: 0.3674 g $BaSO_4$.

$[(CH_3)_3(C_6H_5.SO_2)N]AuCl_4 + 2H_2O$ (?)

Ber. Au 34.3. Cl 24.6, S 5.6.

Gef. » 34.6, 34.1, 34.5, 34.4, » 25.3, 24.7, » 5.3, 6.1, 6.1.

488. Paul Praetorius und Franz Korn: Belichtung ungesättigter Ketone bei Gegenwart von Uranylsalzen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1910.)

Bei einer Untersuchung über Verbindungen ungesättigter Ketone mit Uranylsalzen und Säuren beobachteten Vorländer und Praetorius[1]), daß einige Ketone bei der Belichtung in Gegenwart von Uranylsalz eine eigenartige Veränderung erleiden. Während Dibenzal-aceton bei der Belichtung seiner Lösungen ohne Zusatz von Uranylsalz hauptsächlich verharzt[2]), entsteht bei Gegenwart von Uranylchlorid in Eisessiglösung oder Suspension ein gut krystallisierendes Reaktionsprodukt, welches sich während der Belichtung in 1—2 Tagen möglichst in Sonnenlicht ausscheidet. Durch gelindes Erwärmen wird der Vorgang beschleunigt; allerdings mehren sich dann die harzigen Nebenprodukte. Das krystallinische Produkt, welches weder Uran, noch Chlor und Essigsäure enthält, löst sich bis auf einen ganz geringen Rückstand in kochendem Eisessig auf und fällt beim Erkalten in weißen Nadeln aus. Es ist fast unlöslich in Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien; leicht löslich in Chloroform. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure geht es mit gelber Farbe in Lösung. Brom in Chloroformlösung wird addiert. Es schmilzt bei etwa 245° unter teilweiser Zersetzung zu einer gelben Flüssigketi, die nach weiterem Erhitzen und Abkühlen nicht wieder erstarrt. Destilliert man die Verbindung, so zersetzt sie sich völlig, doch erstarrt ein Teil des Destillats und ergibt Dibenzalaceton.

Ein zweites, niedriger schmelzendes Umwandlungsprodukt des Dibenzal-acetons befindet sich in dem Eisessig-Filtrat. Es fällt auf Zusatz von Wasser aus und schmilzt nach der Entfärbung und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei etwa 174°. Das gleiche Produkt scheint neben anderen Substanzen auch bei der Belichtung der trocknen, krystallisierten Verbindung Dibenzal-aceton (2)-Uranylchlorid (1)-Essigsäure (2) in Abwesenheit von Lösungsmitteln zu entstehen. Durch langsames Abdunsten der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde es in weißen Nadeln erhalten; Schmp. 183°. Aus 5 g Dibenzal-aceton, 8 g Uranylchloridhydrat und 100 ccm Eisessig erhält man etwa 4.5 g des ersten, hoch schmelzenden und 0.2 g des zweiten, in Eisessig löslichen Produktes.

[1]) Diss. Halle a. S. 1909, S. 87.

[2]) Vergl. auch Ciamician und Silber, diese Berichte **42**, 1389 [1909].

Bei Anwendung kleiner Uransalzmengen (0.05 g Uranylchloridhydrat auf 2 g Keton) wird die Hauptmenge des Dibenzal-acetons in der Weise zersetzt wie in Abwesenheit von Uranylsalz. Von anderen Salzen wirkt das Uranylbromid ähnlich wie das Chlorid. Acetat und Nitrat geben abweichende Resultate [1]).

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer haben wir die nähere Untersuchung des bei 245° schmelzenden Hauptprodukts unternommen. Es wurde für die Analysen nach dem Auswaschen mit Eisessig aus kochendem Amylacetat umkrystallisiert, und hat dann annähernd die Zusammensetzung eines bimolekularen Dibenzalacetons.

$(C_{17}H_{14}O)_2$. Ber. C 87.1, H 6.0
Gef. » 86.6, 86.5, 85.6, » 6.7, 6.5, 6.2, 5.9.

Die Verbindung ist ziemlich schwer verbrennlich. Mol.-Gew. in Naphthalinlösung ber. 468, gef. 419 und 429.

Weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung der Verbindung ergab die Oxydation mit Chromsäure, bei welcher wir α-Truxillsäure, Benzoesäure und Kohlendioxyd erhalten haben. Man gibt 50 g Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen zu einer Suspension von 10 g des bimolekularen Ketons in 500 g kaltem Eisessig, bis das Keton sich in der warm gewordenen Mischung aufgelöst hat und die Kohlendioxyd-Entwicklung aufhört. Nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser entzieht man die gebildeten Säuren der wäßrigen Lösung durch Schütteln mit Amylacetat und dann der Acetatlösung durch Schütteln mit Sodalösung.

Das mit Salzsäure aus der Sodalösung gefällte Säuregemenge wird mit Wasser ausgekocht, wobei α-Truxillsäure im Rückstand bleibt und Benzoesäure in Lösung geht. Andere Oxydationsprodukte sind kaum vorhanden. Die Truxillsäure wurde aus Äthylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 274°.

Zur Identifizierung dienten die folgenden Versuche. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol entstehen Prismen und Nadeln, die an der Luft verwittern. Der Dimethylester[2]) schmilzt bei 174°, der Diäthylester[2]) bei 146°. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht Truxon[3]): Schmp. 290°.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.9, H 5.4, äquiv. Gew. 148.
Gef. » 72.2, 72.4, » 5.9, 5.8. » » 153, 150.

[1]) Diss. S. 91.

[2]) Liebermann, diese Berichte **22**, 127 [1889].

[3]) Liebermann und Bergami, diese Berichte **22**, 784 [1889].

Legt man der α-Truxillsäure die von C. Liebermann aufgestellte Formel zugrunde, so ergibt sich für das neue Umwandlungsprodukt des Dibenzalacetons die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH:CH.CO.\dot{C}H-\dot{C}H.C_6H_5 \\ \qquad\qquad C_6H_5.\dot{C}H-\dot{C}H.CO.CH:CH.C_6H_5. \end{array}$$

Ein ähnliches Umwandlungsprodukt entsteht aus Dibenzal-cyclopentanon bei der Belichtung in Gegenwart von Uranylchlorid. Die ziegelroten Krystalle von Dibenzal-cyclopentanon (2)-Uranylchlorid (1) verwandeln sich in einer Suspension von Eisessig bei Sonnenlicht unter Verlust der Farbe sehr bald in eine Verbindung, die aus Chloroform in farblosen zugespitzten Prismen krystallisiert; Schmp. 248°; färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure orangegelb. Dagegen wird die Verbindung Benzal-acetophenon (2)-Uranylchlorid (1) unter Dunkelfärbung nur langsam und unvollständig durch Licht beeinflußt, und die rötlich gelbe Verbindung Anisal-acetophenon (2)-Uranylchlorid (1)-Essigsäure (2) zeigt unter Eisessig nach wochenlanger Belichtung nur eine geringe Aufhellung der Farbe.

Das rote Dianisal-aceton (2)-Uranylchlorid (1) ist licht- und luftbeständig.

Die Untersuchung lehrt, daß Dibenzalaceton bei der Belichtung eine Dimerisation an der Kohlenstoffdoppelbindung erleidet, wie Zimtsäure[1]) und Cinnamyliden-malonsäure[2]). Ob Uranylsalze auch die Umwandlung dieser Säuren bei der Belichtung beeinflussen, bedarf weiterer Versuche.

439. C. Willgerodt und Karl Wilcke: Über die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlor-monojod-benzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 7. Oktober 1910.)

Um die Grenzen der Reaktionsfähigkeit der Chlormonojodbenzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod festzustellen, begannen wir unsere Arbeit mit den Trichlor-jodbenzolen. Bekannt ist bereits, daß sowohl die drei Monochlorjod-

[1]) Bertram und Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 316 [1895]; Riiber, diese Berichte **35**, 2908 [1902]; Ciamician und Silber, ebenda **36**, 4266 [1903].

[2]) Liebermann, diese Berichte **28**, 1440 [1895]; Riiber, diese Berichte **35**, 2411 [1902].

benzole[1]) als auch das *p*-Dichlorjod-[2]) und *as-m*-Dichlorjodbenzol[3]) Jodidchloride, Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen zu bilden vermögen.

A) Darstellung und Derivate des *s*-Trichlor-jod-benzols, $C_6H_2J^{(1)}Cl_3^{(2,4,6)}$.

Zur Herstellung des *s*-Trichlor-jod-benzols befolgten wir die Vorschriften von Beilstein und Kurbatow[4]), weiter aber auch die von V. Meyer und J. J. Sudborough[5]). Auf Grund der Angaben der ersten Autoren chlorierten wir Acetanilid in einer Lösung von Essigsäure, verseiften das entstehende Dichloracetanilid mit Natronlauge[6]), chlorierten darauf das erhaltene Dichloranilin unter den vorigen Bedingungen in Essigsäure zu der Trichlorverbindung, kochten den durch Wasser ausgefällten Niederschlag einige Stunden mit Natronlauge am Rückflußkühler und destillierten schließlich das entstandene Trichloranilin mit Wasserdampf über.

In größerer Menge gewannen wir unser Ausgangsmaterial nach der Methode von V. Meyer und J. J. Sudborough. 50 g Anilin werden in 500 g Chloroform aufgelöst und so lange Chlor in die Lösung eingeleitet, bis keine Chloraniline mehr ausfallen. Diese werden alsdann nach dem Trocknen auf einem Filter so lange mit Wasser behandelt, bis die beständigen salzsauren Salze der Mono- und Dichloraniline vollständig ausgewaschen sind. Auf dem Filter bleibt das säurefreie *s*-Trichlor-anilin zurück, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Als Maximum werden aus 50 g Anilin 39 g Trichloranilin erhalten.

Bei der Diazotierung des Trichlor-anilins mit der darauf folgenden Jodierung nach Jackson und Gazzola[7]) erhielten wir schlechte Resultate. Der Grund dafür ist die Oxydation von freiwerdender Jodwasserstoffsäure durch die konzentrierte Schwefelsäure. Statt der Schwefelsäure verwendeten wir deshalb Eisessig.

---

[1]) Diese Berichte **26**, 1532, 1947 [1893].

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **71**, 540.

[3]) Diese Berichte **43**, 2641 [1910]. [4]) Ann. d. Chem. **196**, 231.

[5]) Diese Berichte **27**, 3151 [1894].

[6]) Beim Übergießen des gechlorten Acetanilids mit Natronlauge beobachteten wir — oft schon in der Kälte, sonst aber beim späteren Erwärmen — unter Funkenbildung eine Abscheidung von Kohle. Das Entstehen der reaktiven Verbindung hängt ab von der Chlorierungsdauer.

Wengleich wir den Grund der Feuererscheinung und der Abscheidung von Kohle bis jetzt nicht mit Sicherheit festzustellen vermochten, glauben wir sie doch in der Weise deuten zu dürfen, daß sich bei der längeren Chlorierung etwas Dichloracet-dichloranilid bildet, das sich mit der Natronlauge nach folgender Gleichung umsetzt:

$$C_6H_3Cl_2.NH.CO.CHCl_2 + 2NaOH$$
$$= C_6H_3Cl_2.NH_2 + CO_2 + C + 2NaCl + H_2O.$$

[7]) Amer. Chem. Journ. **22**, 52.

10 g *s*-Trichloranilin wurden in 200 g Eisessig[1]) gelöst und darauf mehr als die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure[2]) hinzugefügt (10 ccm von 36 %). Nach guter Kühlung mit Eis von außen und Einwerfen einiger Eisstücke in die Lösung wurde mit einer Lösung von Natriumnitrit in ziemlich schnellem Zuge (etwa 5 Minuten) diazotiert.

Nach Zusatz von 4 g Natriumnitrit war die Reaktion beendet. Das Ende derselben ist scharf zu erkennen, da die Farbe der Lösung von grüngelb in rot umschlägt. Sobald diese Änderung eingetreten ist, wird das Reaktionsgemisch mit einer Jodkaliumlösung (10 g Jodkalium in 100 g Wasser) versetzt und nach einiger Zeit solange auf einem Wasserbade erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Der entstandene Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, darauf mit Natronlauge und schließlich wieder mit Wasser gewaschen, dann mit überhitztem Wasserdampf überdestilliert und aus Eisessig umkrystallisiert. Das auf diese Weise erhaltene, sehr reine, in schönen Nadeln krystallisierende *s*-Trichlor-jod-benzol schmilzt, wie auch Hantzsch[3]) gefunden hat, bei 54°.

$C_6H_2Cl_3J$. Ber. Cl 34.60, J 41.30.
Gef. » 34.54, » 41.29.

I. Jodosoverbindungen.

1. *s*-Trichlorphenyl-jodidchlorid, $C_6H_2Cl_3.JCl_2$. Zur Herstellung dieser Verbindung ist keine Eiskühlung erforderlich; sie wird erhalten, wenn man das Jodid in sehr wenig Chloroform auflöst und längere Zeit Chlor in die Lösung einleitet. Das Jodidchlorid fällt dabei in großen, kompakten, schwefelgelben, blätterartigen Krystallen aus, die sich bei etwa 100° zersetzen.

Selbst bei sehr sorgfältigem Arbeiten erhält man aus 5 g des Jodids nur 4.7 g Jodidchlorid. Merkwürdig ist es, daß man diese Verbindung nicht aus einer Ligroinlösung gewinnen kann. Leitet man in eine mit Eis gekühlte Ligroinlösung des *s*-Trichlorjodbenzols Chlor bis zum Verdunsten des Lösungsmittels ein, so fällt während der ganzen Zeit kein Jodidchlorid aus, und der hinterbleibende Rückstand erweist sich stets als unverändertes Trichlorjodbenzol.

$C_6H_2Cl_5J$. Ber. Cl 46.86, J 33.57.
Gef. » 47.15, » 33.55.

2. *s*-Trichlor-jodoso-benzol, $C_6H_2Cl_3.JO$. Behandelt man das *s*-Trichlorphenyljodidchlorid mit verdünnter Natron- oder Kalilauge, so erhält man nur geringe Mengen von Jodosotrichlorbenzol; die Aus-

[1]) Nimmt man weniger Eisessig, dann tritt größere Verharzung ein.

[2]) Ohne Zusatz von Salzsäure wurden nur 2.7 g unreines *s*-Trichlorjodbenzol erhalten.

[3]) Diese Berichte **30**, 2354 [1897].

beuten werden aber sehr gut, wenn man das Jodidchlorid mit einer Lösung von Natriumbicarbonat umsetzt.

Es wurde zu diesem Zweck in eine Lösung von Natriumcarbonat Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet; dann wurde das Jodidchlorid mit einem Teil der Lösung in einer Reibschale verrieben und so schon nach kurzer Zeit zur Umsetzung gebracht. Nach dem Abfiltrieren des voluminösen, amorphen Niederschlags wurde derselbe vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und alsdann solange mit Chloroform ausgezogen, bis das *s*-Trichlorjodbenzol gänzlich entfernt war. — Das reine *s*-Trichlorjodosobenzol ist eine weißlichgelbe, amorphe Substanz, die den typischen Jodosogeruch zeigt. Bei 91° beginnt es weich zu werden, bei 106° zersetzt es sich. Noch ist zu bemerken, daß man diese Base nicht mit absolutem Äther zu reinigen vermag; die nach dem Ausziehen mit Äther hinterbleibenden Rückstände lieferten nie stimmende Analysenwerte. Läßt man *s*-Jodosotrichlorbenzol einige Tage mit absolutem Äther stehen, so wird es reduziert, und das entstehende Jodid löst sich vollkommen auf; beim Verdunsten des Äthers krystallisiert es aus.

$C_6H_2OCl_3J$. Ber. O 4.95. Gef. O 5.05.

3. Basisch schwefelsaures *s*-Trichlor-jodoso-benzol, $[C_6H_2Cl_3.J(OH)]_2.O_4S$. Wird Jodosotrichlorbenzol mit verdünnter 10-prozentiger Schwefelsäure übergossen, so entsteht schon innerhalb weniger Minuten das basische Sulfat als weißes, krystallinisches Pulver. Da es nicht mit Wasser ausgewaschen werden darf, preßt man es ab und trocknet es bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Reinigung ist das Salz einige Male mit Chloroform auszuwaschen. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 168°. Mit Wasser farbt es sich gelb unter Rückbildung der Jodosoverbindung. Die Schwefelsäure wird dabei vollständig abgeschieden, so daß sie titriert werden kann.

$C_{12}H_6O_6Cl_6J_2S$. Ber. SO_4 12.9, akt. O 4.30.
Gef. » 12.85, » » 4.33.

4. Basisch salpetersaures *s*-Trichlor-jodosobenzol, $C_6H_2Cl_3.J(OH).O_3N$, entsteht aus der Jodosobase durch Behandlung mit etwa 10-prozentiger Salpetersäure. Nach dem Abfiltrieren wird das Nitrat mit Wasser, gegen das es beständig ist, ausgewaschen, in einem Exsiccator getrocknet und mit Chloroform gereinigt. Es stellt eine hellgelbe, feinkrystallinische Masse dar, die sich bei 143.4° unter lebhaftem Aufbrausen und Entwicklung roter Dämpfe zersetzt. In verdünnter Salpetersäure ist das Salz etwas löslich: beim Stehen der Lösung scheidet es sich als solches wieder aus. Neutralsalze kann man weder mit Schwefelsäure, noch mit Salpetersäure erhalten. Den Salpetersäure-Gehalt des basischen Salzes vermag man in der Weise zu ermitteln, daß man eine abgewogene Menge mit einem Überschuß von $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge erwärmt und die nicht verbrauchte Lauge mit $^1/_{10}$-*n*. Salzsäure zurücktitriert.

$C_6H_3O_4Cl_3JN$. Ber. NO_3 16.05, N 3.63, akt. O 4.14
Gef. » 16.08, » 3.92 (nach Dumas), » » 4.39.

5. Essigsaures *s*-Trichlor-jodosobenzol, $C_6H_2Cl_3.J(O_2C_2H_3)_2$. Löst man die Jodosobase durch Erwärmen in wenig Eisessig auf, so krystallisiert beim Erkalten der Lösung das Acetat in schönen, zum Teil rosettenartig angeordneten Prismen aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 166.8°.

$C_{10}H_8O_4Cl_3J$ Ber. akt. O 3.76 Gef. akt. O 3.72

II. Versuche zur Herstellung des s-Trichlorjodo-benzols.

Zur Darstellung des *s*-Trichlorjodobenzols sind folgende Versuche angestellt worden:

1. *s*-Trichlorjodosobenzol und *s*-Trichlorphenyljodidchlorid wurden mit Lösungen von Chlorkalk und unterchlorigsaurem Natrium behandelt.

2. Trichlor-jodosobenzol wurde mit Wasserdampf erhitzt. Es geht dabei *s*-Trichlorjodbenzol über; der Rückstand im Kolben enthält nur Jodsäure, aber keine Jodoverbindung. Bei geeigneter Apparatur vermochten wir nachzuweisen, daß bei diesem Versuch viel Kohlensäure überging.

3. Es wurden die geeigneten Verbindungen nach den Methoden von Bamberger und Hill[1]), sowie von Ortoleva[2]) behandelt.

4. *s*-Trichlorphenyljodidchlorid wurde unter den verschiedensten Bedingungen der Einwirkung von Natrium- und Bariumsuperoxyd ausgesetzt[3]).

5. *s*-Trichlorjodosobenzol wurde mit Ozon behandelt.

Alle diese Versuche waren erfolglos, und es ist damit wohl bewiesen, daß es unmöglich ist, *s*-Trichlorjodobenzol herzustellen.

III. s-Trichlorphenyl-phenyl-jodoniumverbindungen.

1. *s*-Trichlorphenyl-phenyl-jodiniumhydroxyd, $(C_6H_2Cl_3)(C_6H_5)J.OH$,

reagiert in wäßriger Lösung stark alkalisch. Zur Darstellung der Base wird die wäßrige Lösung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd behandelt.

[1]) Diese Berichte **33**, 534 [1900]. [2]) Chem. Zentralbl **1900**, I, 722.

[3]) Es ist bemerkenswert, daß alle diese Versuche zum *s*-Trichlorphenyljodosobenzol führten. Behandelt man Phenyljodidchlorid mit Natriumsuperoxyd, so erhält man — welche Konzentration man auch wählen mag — stets Jodbenzol. Wie analytisch nachgewiesen wurde, liefert schon das *p*-Chlorphenyljodidchlorid mit Natriumsuperoxyd die Jodosoverbindung. Die Reaktion ändert sich also schon durch den Eintritt von einem Chloratom in das Jodbenzol.

2. *s*-Trichlorphenyl-phenyl-jodiniumchlorid, $(C_6H_2Cl_3)(C_6H_5)J.Cl$.

Bei der Herstellung dieser Verbindung verfährt man am besten in der Weise, daß man zwei- bis dreiprozentige Lösungen von *s*-Trichlorphenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl in Chloroform zusammengießt und stehen läßt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein schöner, blättriger Niederschlag von Phenylquecksilberchlorid vom Schmp. 250° aus. Man filtriert es ab, verdunstet das Chloroform und zieht den verbleibenden Rückstand dreimal mit heißem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate läßt man an der Luft verdunsten und krystallisiert den Rückstand nochmals aus Wasser um. Man erhält alsdann ein gelbliches Pulver, das zwischen 118—119° schmilzt. Bei der Analyse wurde das Salz in Wasser gelöst und das mit dem Jod verbundene Chlor durch Silbernitrat ausgefällt.

$C_{12}H_7Cl_4J$. Ber. akt. Cl 8.44. Gef. akt. Cl 7.99.

3. Jodid, $(C_6H_2Cl_3)(C_6H_5)J.J$, fällt aus, wenn man eine wäßrige Lösung des Chlorids mit Jodkalium versetzt. Das mit Wasser ausgewaschene und im Exsiccator getrocknete Salz beginnt schon bei 90° zu schmelzen, wird aber erst zwischen 140—150° klar; über 200° wird die Masse dunkel und scheidet gegen 250° eine gelbe, dunkle Masse ab.

$C_{12}H_7Cl_3J_2$. Ber. Cl 20.80, J 49.67.
Gef. » 20.83, » 49.53.

B. Derivate des *as*-Trichlor-jod-benzols.

Für die Herstellung des *as*-Trichlor-jod-benzols war das *as*-Trichlor-anilin nötig, das sich nach der Methode von Beilstein und Kurbatow[1]) gut gewinnen läßt. Je 10 g *m*-Chloracetanilid werden in 40 g 90-prozentiger Essigsäure gelöst und in diese Lösung solange ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, bis die erforderliche Gewichtszunahme von 8.38 g erreicht ist. Schon vor dieser Zeit wird das *as*-Trichloracetanilid ausgeschieden. Der Krystallbrei wird abfiltriert, mit Natronlauge verseift und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Produkt wird ohne weitere Reinigung in der Weise diazotiert und jodiert, wie es unter A beim *s*-Trichloranilin beschrieben ist. In diesem Falle empfiehlt es sich aber, auf 1 Teil des *as*-Trichloranilins nur 15 Teile Eisessig zu nehmen. Die Ausbeuten an *as*-Trichlorjodbenzol waren durchaus befriedigend. Für die Analyse wurde die chemisch reine Verbindung aus dem *as*-Trichlorjodosobenzol mit Jodkalium und Eisessig dargestellt.

Der Schmelzpunkt des *as*-Trichlorjodbenzols wurde in Übereinstimmung mit Istrati[2]), der es auf wesentlich andere Weise darstellte, bei 107° gefunden.

$C_6H_2Cl_3J$. Ber. Cl 34.60, J 41.30.
Gef. » 34.42, » 41.23.

[1]) Ann. d. Chem. **196**, 233. [2]) Buletinul **2**, 8.

I. Jodosoverbindungen.

1. *as*-Trichlor-phenyljodidchlorid, $C_6H_2Cl_3.JCl_2$, krystallisiert in Form kleiner, schwefelgelber Nädelchen; sein Zersetzungspunkt liegt bei 90°. — Die Herstellung geschieht wie gewöhnlich unter Kühlung mit Eis.

$C_6H_2Cl_5J$. Ber. akt. Cl 18.74. Gef. akt. Cl 18.58.

2. *as*-Trichlor-jodosobenzol, $C_6H_2Cl_3.JO$, wird wie das *s*-Trichlorjodosobenzol aus dem Jodidchlorid mit einer Lösung von Natriumbicarbonat hergestellt. Seine Farbe stimmt mit der des Jodosobenzols überein. Bei 168° wird es weich, sein Zersetzungspunkt liegt bei 184°.

$C_6H_2OCl_3J$. Ber. O 4.95. Gef. O 4.86.

II. *as*-Trichlor-jodobenzol, $C_6H_2Cl_3.JO_2$.

Übergießt man feingepulvertes *as*-Trichlorphenyljodidchlorid mit einer Lösung von Natriumhypochlorit, so beginnt die Umsetzung schon in der Kälte. Zur Vollendung der Reaktion wird das Gemisch noch einige Zeit auf einem Dampfbade erhitzt. Darauf wird das weiße, krystallinische Oxydationsprodukt abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und schließlich mit absolutem Äther oder Chloroform ausgezogen. *as*-Trichlorjodobenzol ist in Wasser nur wenig löslich, besser löst es sich in kochendem Eisessig. Aus beiden Lösungsmitteln wird es in Form von Nädelchen gewonnen. Bei 240° zersetzt es sich ohne Knall.

$C_6H_2O_2Cl_3J$. Ber. O 9.43. Gef. O 9.34.

C. Versuche zur Herstellung von Derivaten des *as*-Tetrachlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod.

Herstellung des *as*-Tetrachlor-jod benzols, C_6HCl_4J.

Das diesem Jodid zugrunde liegende *as*-Tetrachlor-anilin wurde nach dem Vorgange von Zincke[1]) in der Weise erhalten, daß 10 g *m*-Chloranilin in 100 g Eisessig gelöst, 10 g konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und dann, ohne zu kühlen, etwa zwei Stunden lang Chlor eingeleitet wurde. Nach einer Stunde begann die Abscheidung weißer Nädelchen, und bei weiterer Chlorzufuhr erstarrte schließlich die ganze Masse zu einem Brei[2]). Die so erhaltene Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 89°. Daß in ihr das *as*-Tetrachloranilin vorliegt, wurde in der Weise bewiesen, daß die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt wurde; es bildet sich dabei das bei 51° schmelzende *as*-Tetrachlorbenzol. Substituiert man die Amidgruppe durch Jod, so gelangt

---

[1]) Diese Berichte **27**, 548 [1894].

[2]) Wird zu lange chloriert, so kann man auch hier ab und zu beim Behandeln des entstandenen Produkts mit Natronlauge das Auftreten von Funken unter Abscheidung von Kohlenflocken wahrnehmen.

man zu dem bei 79° schmelzenden *as*-Tetrachlorjodbenzol, das Istrati[1]) auf einem ganz anderen Wege dargestellt hat.

Die Richtigkeit unserer Beobachtungen ist durch Arbeiten von Schaum[2]) bestätigt worden.

Zur Herstellung des *as*-Tetrachlorjodbenzols wurden je 3 g Tetrachloranilin in 90 g Eisessig gelöst, mehr als die berechnete Menge Salzsäure hinzugefügt und unter guter Kühlung mit Eis mit der nötigen Menge Natriumnitrit langsam diazotiert. Sobald der Eisessig, der durch die starke Abkühlung erstarrt, wieder flüssig geworden war, wurde zu der Lösung nach und nach eine Lösung von Jodkalium hinzugetröpfelt. Nach beendeter Reaktion wurde das erhaltene Produkt aus Alkohol umkrystallisiert; sein Schmelzpunkt lag bei 78.5°. — Die Ausbeuten sind gut, denn man erhält nahezu 75% der reinen Verbindung.

C_6HCl_4J. Ber. Cl 41.49, J 37.15.
Gef. » 41.40, » 37.25.

Versuche zur Herstellung des *as*-Tetrachlor-phenyljodidchlorids, $C_6HCl_4.JCl_2$.

Zur Herstellung des Jodidchlorids wurde *as*-Tetrachlorjodbenzol in wenig Chloroform gelöst, gut mit Eis gekühlt und Chlor eingeleitet. Es fiel aber selbst dann kein Jodidchlorid aus, wenn die Chlorzufuhr bis zur Verdunstung des Chloroforms fortgesetzt wurde. In solchen Fällen hinterblieb vielmehr eine flüssige, jodfreie Masse, die einen starken Geruch besaß. Auf Jodkalium reagiert das Produkt nicht. — Zu denselben Resultaten gelangt man, wenn man statt des Chloroforms Ligroin, Eisessig oder auch Pyridin verwendet. Es ist somit erwiesen, daß das *as*-Tetrachlorjodbenzol kein Jodidchlorid mehr zu bilden vermag, und daß es sein Jod bei der Chlorierung verliert.

Da das Pentachlorbenzol, das durch Substitution des Jods durch Chlor aus dem Tetrachlorjodbenzol zunächst entstehen sollte, fest ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß in dem bei der Chlorierung hinterbleibenden Öle ein Chloradditionsprodukt vorliegt. Für diese Annahme spricht auch der Geruch der Substanz, der an den scharfen, nicht unangenehmen Geruch des Tetrachlorthiophen-tetrachlorids erinnert, das Willgerodt[3]) bei der Chlorierung des Monojodthiophens erhielt.

D. Versuche zur Herstellung von Derivaten des Pentachlorjodbenzols mit mehrwertigem Jod.

Herstellung des Pentachlor-jodbenzols, C_6Cl_5J.

Als Ausgangsmaterial für diese Verbindung diente Witts[4]) 1.3.5-Dichloranilin. Um zu diesem zu gelangen, haben wir nach der Vorschrift

---

[1]) Buletinul 1, 156. [2]) Marburger phil. Diss. 1893.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 33, 150. [4]) Diese Berichte 8, 144 [1875].

von Nölting und Collin[1]) Acetanilid nitriert, die erhaltene Substanz mit konzentrierter Salzsäure verseift und das dabei entstehende salzsaure p-Nitranilin in einem großen Überschuß von konzentrierter Salzsäure[2]) durch Zusatz von chlorsaurem Kalium chloriert. Das mit citronengelber Farbe ausfallende Dichlornitranilin wurde in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst und auf die gewöhnliche Weise in Dichlornitrobenzol verwandelt. Die Reduktion dieser Verbindung mit Zinn und Salzsäure führte endlich zum 1.3.5-Dichloranilin, das aus seiner Lösung mit konzentrierter Natronlauge frei gemacht und mit Wasserdampf überdestilliert wurde. — Nach der Methode von Langer[3]) läßt sich 1.3.5-Dichloranlilin leicht in Pentachloranilin überführen, wenn man in seine ätherische Lösung sehr vorsichtig unter Lichtabschluß Chlor einleitet. Aus der sich zuerst grün färbenden Lösung fällt nach einiger Zeit ein Niederschlag aus, der sich bei weiterer Chlorzufuhr fast ganz wieder auflöst. Filtriert man den Rest der festen Verbindung ab und läßt den Äther, damit er sich nicht entzündet, an der Luft verdunsten, so hinterbleibt als Rückstand das bei 232° schmelzende Pentachlor-anilin.

Zum Ersatz der Amidogruppe durch Jod wurde das Pentachloranilin in der 30-fachen Menge Eisessig gelöst, mit einem Überschuß konzentrierter Salzsäure versetzt und nach guter Kühlung mit Eis und Kochsalz von außen und einigen Eisstücken von innen mit Natriumnitrit diazotiert. Hierauf wurde in die Lösung des Diazosalzes so lange eine Jodkaliumlösung eingetröpfelt, bis kein Aufschäumen mehr stattfand. Zur Vollendung der Reaktion wurde der Kolbeninhalt erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. — Auf diese Weise wurden aus 1.6 g Pentachloranilin 2 g Pentachlorjodbenzol, d. h. 88% der theoretischen Ausbeute, gewonnen. Das erhaltene schöne, weiße Produkt schmilzt bei 208.5°. Istrati[4]), der auf ganz anderem Wege zu dieser Verbindung gelangte, gibt den Schmelzpunkt zu 207.5—208° an.

C_6Cl_5J. Ber. Cl 47.11, J 33.75.
Gef. » 47.00, » 33.99.

Versuche zur Herstellung des Pentachlor-phenyljodid-chlorids.

Zur Herstellung dieses Jodidchlorids wurde Pentachlorjodbenzol in den verschiedensten geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst und mit Chlor behandelt, aber in keinem Falle fiel das Jodidchlorid aus. Es wurde auch hier ein dünnflüssiges, jodfreies, stark riechendes Öl erhalten, dessen Zusammensetzung später festgestellt werden soll.

[1]) Diese Berichte **17**, 262 [1884].

[2]) Ein Überschuß von Salzsäure ist durchaus erforderlich, weil sonst statt des gelben ein stark verunreinigter, bräunlicher Niederschlag entsteht.

[3]) Ann. d. Chem. **215**, 120. Diese Berichte **15**, 1331 [1882].

[4]) Bull. soc. chim. [3] **5**, 169.

Resultate und Schlußfolgerungen, die sich aus den vorstehenden und den schon in früheren Jahren ausgeführten Arbeiten ergeben.

Das *s*-Trichlor-jodbenzol liefert nur Verbindungen mit dreiwertigem Jod, *s*-Trichlorjodobenzol ist auf keinerlei Weise zu erhalten. — Da sich das Jodatom der Verbindung inmitten zweier Chloratome befindet, so ist man wohl geneigt anzunehmen, daß die Raumverhältnisse die Ursache sind, durch die die Jodosogruppe an der Aufnahme eines zweiten Sauerstoffatoms verhindert wird. Und in der Tat wäre man wohl berechtigt, unter den gegebenen Bedingungen an eine sterische Hinderung zu denken, wenn nicht andere Tatsachen geradezu dagegen sprächen.

Alle bis jetzt bekannt gewordenen Halogenverbindungen, in denen das Jodatom nicht zwischen zwei Chlor- oder Bromatome gelagert ist, vermögen Jodoverbindungen zu bilden, so das *p*-Dichlorjodbenzol, das *p*-Dibromjodbenzol und das *as*-Trichlorjodbenzol. — Das *v*-*m*-Dibromjodbenzol und das *s*-Trichlorjodbenzol, in denen das Jodatom zwischen zwei Halogenatomen ruht, lassen dagegen die Bildung von Jodoverbindungen nicht zu.

Sprechen diese Befunde für die Annahme einer sterischen Hinderung in den gedachten Materien, so wird eine solche doch schon sehr problematisch durch das Entstehen der komplizierten basischen Salze des *s*-Trichlorjodosobenzols. Man sollte doch glauben, daß die Säurereste, vereint mit der Hydroxylgruppe, sich nicht so leicht in den Zwischenraum einlagern ließen, wie zwei Sauerstoffatome. Gegen dieses Argument läßt sich allerdings einwenden, daß das Jod in den Salzen dreiwertig bleibt, während es bei der Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen fünfwertig werden müßte.

Am meisten spricht gegen die Annahme einer sterischen Hinderung die Existenz des leicht herstellbaren Jodomesitylens[1]). In dieser Verbindung liegt die Jodogruppe zwischen zwei Methylradikalen, und man vermag es nicht zu verstehen, daß die beiden vieratomigen Methylgruppen ein geringeres sterisches Hindernis bieten sollen als zwei Halogenatome.

So muß denn eine andere Begründung dafür, daß unter den oben beschriebenen Verhältnissen keine Jodoverbindungen entstehen können, gefunden werden. Wir halten es nun nicht für unwahrscheinlich, daß zwei vicinal zum Jod gelagerte Halogenatome einen die Valenz neutralisierenden Einfluß auf das Jodatom auszuüben vermögen, und daß

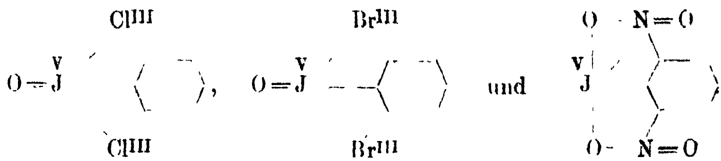
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 425.

aus diesem Grunde der Eintritt eines zweiten Sauerstoffatoms an das Jod verhindert wird.

In noch weit größerem Maße wird ein solcher Einfluß durch Nitrogruppen ausgeübt. Schon in dem *as-m*-Dinitrojodbenzol verhindern die beiden Nitrogruppen, ohne das Jod einzuschließen, das Entstehen jeglicher Verbindung mit mehrwertigem Jod.

Eine solche Verhinderung der Bildung von Jodoverbindungen, sowie aller Verbindungen mit mehrwertigem Jod, ließe sich mit Hilfe der obigen Annahme durch folgende Formeln versinnlichen:



Wesentlich anders als die Trichlorjodbenzole verhalten sich das *as*-Tetrachlorjodbenzol und das Pentachlorjodbenzol. Diese Substanzen bilden keine Jodidchloride mehr, und das Jod ist in ihnen durch die Anreicherung von Chloratomen so gelockert, daß es aus den Verbindungen austritt, sobald genügende Mengen Chlor in deren Lösungen eingeleitet werden. Es wird also das Jod durch den Einfluß (Anziehung) der den Wasserstoff ersetzenden Chloratome gleichsam vom Kohlenstoff losgelöst, durch Chlor ersetzt und in Jodtrichlorid übergeführt, ohne daß vorher Jodidchloride gebildet werden; denn daß diese nicht entstehen, wird dadurch bewiesen, daß in den sich bildenden Ölen stets geringe Mengen von unverändertem *as*-Tetrachlor- oder Pentachlorjodbenzol vorhanden waren.

Die Grenze der Reaktionsfähigkeit der Chlormonojodbenzole in Bezug auf die Bildung von Verbindungen mit mehrwertigem Jod scheint erreicht zu sein, sobald mehr als 3 Chloratome in das Monojodbenzol eintreten. Es ist dies aber erst dann mit Sicherheit festgestellt, wenn sich durch Versuche ergibt, daß auch das symmetrische und das vicinale Tetrachlorjodbenzol, in dem das Jod nur durch ein Chloratom begrenzt wird, keine Verbindungen mit mehrwertigem Jod zu bilden vermögen.

Freiburg i. B., den 7. Oktober 1910.

440. Otto Dimroth und Karl Pfister: Über monosubstituierte Triazene und Versuche zur Darstellung des Triazens[1]).

[Aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Das Phenyl-triazen, $C_6H_5.N:N.NH_2$, der erste Repräsentant der monosubstituierten Triazene, wurde vor einiger Zeit durch Reduktion des Phenylazids mit ätherischer Zinnchlorürlösung dargestellt[2]). Es schien erwünscht, die Kenntnis dieser Körperklasse auf eine etwas breitere, experimentelle Basis zu stellen, und wir haben deshalb eine Reihe anderer aromatischer Azide der Reduktion unterworfen, in der Hoffnung, dabei in den Besitz von Triazenen zu gelangen, die durch den Einfluß geeigneter substituierender Gruppen erheblich stabiler wären, als das Phenyltriazen, und der Untersuchung, vor allem der Aufklärung der dort beobachteten Isomerieerscheinung, weniger Schwierigkeiten bereiten würden. Das Ergebnis der Versuche entsprach nicht so ganz den Erwartungen. Allerdings ist der Eintritt von Substituenten durchaus nicht ohne Einfluß auf die Beständigkeit der Triazene, aber er ist nicht so groß, als wir es wünschten, und erreicht bei weitem nicht die Stärke, wie etwa bei den Diazoniumsalzen, deren Zerfallsgeschwindigkeit ja bekanntlich in eminentem Maße variiert werden kann[3]).

Zudem äußert sich die Wirkung der meisten substituierenden Radikale im Phenyltriazen dahin, daß sie dessen Lebensfähigkeit noch verringern; in vielen Fällen erhielten wir deshalb bei der Reduktion der Azide nur die Spaltstücke der Triazene: Amin und Stickstoff. Etwas beständiger als das Phenyltriazen ist das *p*-Bromphenyltriazen, der *p*-Triazeno-benzoesäureester und das *p*-Benzoylphenyl-triazen. Die ersterwähnte dieser Substanzen zeigt auch die beim Phenyltriazen beobachtete Isomerie; aber es gelingt nicht, Derivate der isomeren Formen darzustellen. Die Zersetzlichkeit ist zu groß, um chemischen Eingriffen standzuhalten. So erhält man beispielsweise aus *p*-Bromphenyltriazen und Benzaldehyd nicht etwa eine Benzalverbindung $BrC_6H_4.N_2.N:CH.C_6H_5$, sondern statt dessen Benzal-*p*-bromanilin und Stickstoff. Nur mit Phenylcyanat reagieren die Triazene ohne Stickstoffentwicklung unter Bildung von Phenylazo-harnstoffen.

---

[1]) Vergl. Karl Pfister, Inauguraldissertation. München 1909.

[2]) O. Dimroth, diese Berichte **40**. 2376 [1907].

[3]) Hantzsch, diese Berichte **33**, 2517 [1900]; Euler, Ann. d. Chem. **325**, 292 [1902].

Nach der früher aufgestellten Regel[1]) mußte man erwarten, daß aliphatisch monosubstituierte Triazene noch mehr zum Zerfall neigen würden, als das Phenyltriazen. Wir führten einen Versuch mit Benzyl-azid aus, in der Absicht, durch Anwendung sehr tiefer Temperaturen eventuell dennoch zum Benzyl-triazen $C_6H_5.CH_2.N_2.NH_2$ zu gelangen. Aber es zeigte sich, daß das Benzylazid der Reduktion viel mehr Widerstand entgegensetzt, als das Phenylazid[2]). Bei —15°, wo Phenylazid durch ätherische Zinnchlorurlösung sehr rasch angegriffen wird, bleibt das Benzylazid noch intakt. Erst bei - 10° wird es langsam reduziert; es ist aber selbstverständlich, daß bei dieser viel zu hohen Temperatur das Benzyltriazen sofort i Benzylamin und Stickstoff zerfällt.

Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Reduktion Stickstoffwasserstoffsäure. Die schon vor 3 N=O a sprochene Prognose[3]), daß das erste Reduktionsprodu stoffwasserstoffsäure das Triazen sein müßte, das im ho sich die Tendenz zeigen sollte, in Stickstoff und Ammoniak zibsta

$$N_3H_3 = NH_3 + N_2,$$

erwies sich als richtig. Man konnte nur dann einige Hoffnrbi die Isolierung des Triazens setzen, wenn es gelan, die Stang auf wasserstoffsäure unter den allersubtilsten Bedingunich stabi bei ckstoff-niedriger Temperatur zu reduzieren. Die Sticksiem dsserst äußerst aber läßt sich noch schwerer reduzieren, als r Sc} Benzoffsäure. Ätherische Zinnchlorurlosung wirkt selbst bei —10ch kaum ein; bei etwas höherer Temperatur erfolgt die Reduktion, aber dabei zerfällt das Triazen sofort in Stickstoff und Ammoniak.

Hydrazin wird unter diesen Bedingungen nicht in nachweisbarer Menge gebildet. In wäßriger Lösung reduziert Zinnchlorur noch weit träger, selbst bei Zimmertemperatur kaum merklich. Beim Erwärmen erfolgt dann wieder die Zerlegung in Stickstoff und Ammoniak. Es

[1]) Dimroth, diese Berichte **38**, 687 [1905]; **39**, 3905 [1906].

[2]) Benzylazid und ebenso Methylazid reagieren auch viel trager mit Natriummalonsäureester. Ann. d Chem. **364**, 222 [1909] und **373**, 366 [1910].

[3]) Diese Berichte **40**, 2389 [1907]. Inzwischen sind von Raschig Versuche zur Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure angestellt worden (Ztschr. f. angew. Chem. **23**, 972 [1910]). Die Deutung derselben, daß intermediär Diimid auftrete, dürfte wohl nicht richtig sein. Schon früher hatten sich Curtius und Darapsky (Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 421 [1900]), Cooke, Proc. Chem. Soc. **19**, 213 [1903] und Dennis und Isham, Amer. Chem. Soc. **29**, 18 [1907] mit der Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure befaßt. Die letzteren Forscher stellten fest, daß ein Drittel des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird.

wurden noch eine sehr große Anzahl von Versuchen angestellt, andere wirksamere Reduktionsmittel zu finden; aber weder Titanchlorür, noch Chromoacetat und Chromchlorür, Zinkstaub, amalgamiertes Aluminium und Magnesium bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammoniak erfüllten die Hoffnung. Immerhin glauben wir, einen im experimentellen Teil beschriebenen Versuch dahin deuten zu müssen, daß das Triazen in wäßriger Lösung bei -10^{0} für kurze Zeit existenzfähig ist.

Experimenteller Teil.

Die in der früheren Mitteilung beschriebene Methode der Reduktion der Arylazide mit ätherischer Zinnchlorür-chlorwasserstoffsäure hat sich durchaus bewährt; nur sind noch einige Bemerkungen, die sich auf die Darstellung dieser Lösung beziehen, zuzufügen.

Da Wasser und Säuren auf die Triazene zersetzend wirken, schien es am günstigsten zu sein, eine völlig wasserfreie und möglichst wenig Salzsäure enthaltende ätherische Zinnchlorürlösung zu bereiten. Wir beobachteten jedoch, daß Zinnchlorür, wenn es im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet ist, sich in wasserfreiem Äther bei Einleiten beliebiger Mengen Chlorwasserstoff nicht löst, sondern sich in ein schweres mit Äther nicht mischbares Öl verwandelt. Erst bei Zusatz kleiner Mengen Wasser tritt dann Lösung ein, und zwar braucht man um so weniger Salzsäure zur Lösung, je mehr Wasser man zufügt. Die ätherische Zinnchlorürlösung enthält also offenbar eine Komplexverbindung aus Zinnchlorürchlorwasserstoffsäure mit Wasser und Äther. Um das Reduktionsmittel stets von genau definierter Zusammensetzung zu haben, trockneten wir deshalb das Zinnchlorür im Exsiccator unter öfterem Pulvern vollständig, übergossen je 85 g mit 500 ccm Äther (spez. Gewicht 0.722), setzten 3 ccm Wasser zu und brachten es dann durch Einleiten 60 g trockner Salzsäure in Lösung. Die auf diese Weise bereitete Reduktionslösnng gab die günstigsten Resultate. Ferner erwies es sich vorteilhafter, nicht das Azid zum Zinnchlorür zuzugeben, sondern umgekehrt zu verfahren.

Je 1 g Azid wurde in trocknem Äther gelöst und dazu bei einer Temperatur von -15^{0} bis -18^{0} unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit sehr langsam (etwa im Verlauf einer Stunde) 10 ccm der ätherischen Zinnchlorürlösung zugetropft. Das Zinndoppelsalz des Triazens — es wurde festgestellt, daß es Doppelsalze des Stannichlorids sind — kystallisiert aus und wird nach einer halben Stunde abgesaugt, mit wasserfreiem Äther gewaschen und sofort wieder in einem Kolb-

chen mit wasserfreiem Äther überschichtet. Die meisten Zinndoppelsalze lassen sich auf diese Weise in der Kältemischung einige Stunden ohne Zersetzung aufbewahren.

Die weitere Verarbeitung auf das freie Triazen erfolgt dann nach der früher mitgeteilten, von Fall zu Fall etwas zu modifizierenden Vorschrift.

Einige der für die Versuche nötigen Arylazide sind in der Literatur noch nicht beschrieben; sie wurden sämtlich auf bekannte Weise aus den Diazoniumperbromiden mit Ammoniak hergestellt.

p-Tolyl-azid, Öl von charakteristischem, anisartigem Geruch, das bei 10 mm Druck bei 80° destilliert.

0.2166 g Sbst.: 61.6 ccm N (17°, 711 mm).

$C_7H_7N_3$. Ber. N 31.61. Gef. N 31.32.

Bei der Reduktion erfolgt die Abscheidung des Zinndoppelsalzes so langsam, daß es nicht gelingt, das Triazen vor dem Zerfall zu bewahren.

o-Bromphenyl-azid geht bei der Destillation mit Wasserdampf rasch und in sehr reinem Zustand über, so daß eine Vakuumdestillation überflüssig ist.

0.3165 g Sbst.: 60.8 ccm N (15°, 705 mm).

$C_6H_4BrN_3$. Ber. N 21.26. Gef. N 21.12.

o-Bromphenyl-triazen scheidet sich bei der Reduktion als Zinndoppelsalz in grob krystallinischer Form rasch ab. Dies verpufft beim Aufbewahren auf dem Uhrglas nach einigen Minuten. Das mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Triazen bleibt beim Abdunsten der Ätherlösung krystallinisch zurück. Es ist äußerst labil und verpufft beim Aufstreichen auf Ton sofort.

m-Bromphenyl-azid destilliert bei 100 mm bei 99°.

0.1723 g Sbst.: 32.8 ccm N (18°, 705 mm).

$C_6H_4BrN_3$. Ber. N 21.26. Gef. N 21.08.

m-Bromphenyl-triazen ist ebenso zersetzlich wie die *o*-Verbindung. Das Zinndoppelsalz läßt sich zwar leicht isolieren, bei der Umsetzung mit Natronlauge aber zersetzt sich der größte Teil unter Gasentwicklung. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleiben nur wenige Krystalle, die man auf Ton vom flüssigen *m*-Bromanilin trennen kann. Sie verpuffen bei sehr gelinder Erwärmung und entwickeln mit Alkohol oder Säure lebhaft Stickstoff.

p-Bromphenyl-azid ist von P. Grieß[1]) schon kurz erwähnt worden, es destilliert bei 10 mm Druck bei 105°.

---

[1]) Jahresber. 1866, 453.

p-Bromphenyl-triazen läßt sich ohne Schwierigkeit als Zinndoppelsalz isolieren. Dasselbe entwickelt beim Übergießen mit Alkohol oder Wasser lebhaft Stickstoff, an der Luft nimmt es bald eine rötliche Färbung an und zersetzt sich ohne Verpuffung.

Aus dem Zinndoppelsalz setzt man durch Eintragen in mit Äther überschichtete Natronlauge bei —15° das Triazen in Freiheit — auf 1 g Bromphenylazid 40 ccm Natronlauge und 25 ccm Äther —, schüttelt die Ätherschicht mit einer auf 60 ccm verdünnten Lösung von 1 g Kupferchlorür in 10 ccm 20-proz. Ammoniak durch, wäscht sie einige Male mit Wasser und filtriert. Man saugt alsdann den Äther im Vakuumexsiccator zum großen Teil, aber nicht vollständig, ab, wobei sich die Cuproverbindung des Bromphenyltriazens in schönen, gelben Krystallen abscheidet.

Diese wäscht man nach einander mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Äther. Die Ausbeute beträgt etwa 50 % der Theorie.

0.3468 g Sbst.: 0.3410 g CO_2, 0.0636 g H_2O. — 0.1408 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 715 mm). — 0.3526 g Sbst.: 0.1081 g CuO.

$C_6H_5BrN_3Cu$.	Ber.	C 27.43,	H 1.91,	N 16.05,	Cu 24.23.
	Gef.	» 27.44,	» 2.10,	» 16.04,	» 24.05.

Trotz der gut stimmenden Analyse ist das so bereitete Kupfersalz nicht völlig rein. Beim Versuch, es aus organischen Lösungsmitteln umzukrystallisieren, zersetzt es sich fast regelmäßig unter Stickstoffentwicklung. Ein einziges Mal gelang es, eine schöne Krystallisation aus warmem Epichlorhydrin zu erhalten. Das umkrystallisierte Präparat ließ sich monatelang ohne Zersetzung aufbewahren, während die direkt aus der Ätherlösung gewonnene Substanz zweifellos infolge einer minimalen Verunreinigung viel weniger haltbar ist. Diese wird im Exsiccator nach einigen Tagen mißfarbig und fällt allmählich völliger Zersetzung anheim. *p*-Bromphenyltriazenkupfer verpufft über der Flamme, ebenso beim Betupfen mit rauchender Salpetersäure lebhaft, mit verdünnter Salzsäure entwickelt es langsamer Stickstoff als Phenyltriazenkupfer.

2 g Cuproverbindung werden bei — 15° in eine mit 20 ccm Äther überschichtete Lösung von 15 g Cyankalium in 25 ccm Wasser langsam eingetragen, wobei alles in Lösung geht. Die Ätherlösung wäscht man dann rasch mit Eiswasser und trocknet sie in der Kältemischung mit Natriumsulfat. Auf Zusatz von 30—40 ccm Gasolin krystallisiert das freie Bromphenyl-triazen in Form farbloser, länglicher Blättchen aus. Diese schmelzen kurz nach der Darstellung bei 36.5° unter Zerfall in Stickstoff und Bromanilin. Bald jedoch, meist schon nach einigen Minuten zeigen sie dieselbe Umwandlungserscheinung, die zu-

erst beim Phenyltriazen beobachtet wurde. Eine eigentümliche, gut mit freiem Auge sichtbare Bewegung kommt in die Kryställchen, die zum Teil lebhaft umherhüpfen. Nach einigen Minuten ist wieder Ruhe eingetreten und die Substanz schmilzt jetzt unter Stickstoffentwicklung bei 39°. Durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Petroläther erhält man wieder den ursprünglichen Körper vom Schmp. 36.5°.

Das *p*-Bromphenyltriazen ist etwas beständiger als das Phenyltriazen; bei Kellertemperatur im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt, ist es nach einigen Tagen noch nicht vollständig zerfallen, sondern gibt mit Säuren noch Gasentwicklung. Diese längere Haltbarkeit hängt wohl zum Teil damit zusammen, daß das durch den Zerfall kleiner Teilchen gebildete feste *p*-Bromanilin nicht wie das flüssige Anilin die Zersetzung der ganzen Substanzmenge auslöst.

Wasser und verdünnte Essigsäure spalten das Triazen bei Zimmertemperatur verhältnismäßig langsam, Mineralsäuren verursachen lebhafte Gasentwicklung.

Im Gegensatz zum Phenyltriazen läßt sich das *p*-Bromphenyltriazen zur Analyse bequem abwägen. Diese wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Substanz durch vorsichtiges und gelindes Erwärmen zersetzt und das Volumen des entwickelten Stickstoffs bestimmte. Das zurückbleibende *p*-Bromanilin wurde durch Schmelzpunktsbestimmung auf seine Reinheit geprüft.

0.0624 g Sbst. entwickelten 8.2 ccm N (19°, 701 mm) und hinterließen 0.0536 g *p*-Bromanilin.

$C_6H_6BrN_3$.	Ber. N (2 Atome)	14.04,	*p*-Bromanilin	85.96.
	Gef. »	14.17,	»	85.90.

Bringt man *p*-Bromphenyltriazen in Ätherlösung bei —15° mit säurefreiem Benzaldehyd zusammen, so entweicht Stickstoff, und beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt quantitativ *p*-Brombenzal-anilin vom Schmp. 66°.

2.4-Dibromphenyl-azid ist schon von P. Grieß dargestellt worden. Es ist mit Wasserdampf flüchtig und krystallisiert aus Äther in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 62°.

Bei der Reduktion gibt es ein Zinndoppelsalz, das mit Wasser äußerst lebhaft Stickstoff entwickelt. Bei der Zerlegung mit Lauge aber zerfällt das Dibromphenyltriazen fast vollständig in Dibromanilin und Stickstoff.

2.4.6-Tribromphenyl-triazen konnte ebenfalls nicht erhalten werden. Das Tribromphenylazid[1]) wird langsam reduziert, und das Zinndoppelsalz fällt nicht rasch genug aus, um der Zersetzung zu

[1]) Silberstein, Journ. f. prakt. Chem. [2] **27**, 116 [1883].

entgehen. Es entwickelt sich schon während der Reaktion Gas, und man kann schließlich nur Tribromanilin isolieren.

p-Methoxyphenyl-azid[1]) läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Man erhält es als Öl, das bald zu bei 36° schmelzenden Krystallen erstarrt.

Bei der Reduktion konnte kein Triazen erhalten werden. Das ausfallende Salz entwickelt mit Wasser keinen Stickstoff. Nach dem Zerlegen mit Natronlauge erhält man ein Öl, welches ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduziert; die wäßrige Lösung enthält reichlich Ammoniak. Offenbar wird in diesem Falle das Triazen zu Anisylhydrazin und Ammoniak weiter reduziert.

p-Azido-benzoesäure[2]) gibt bei der Reduktion ein Zinndoppelsalz, das mit Wasser und beim Erwärmen lebhaft Stickstoff entwickelt. Die Triazeno-benzoesäure läßt sich aber nicht daraus isolieren, da sie mit Lauge unter stürmischem Aufbrausen in *p*-Amidobenzoesäure und Stickstoff zerfällt.

p-Azido-benzoesäure-äthylester ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er siedet bei 10 mm bei 150° und erstarrt zu einer strahligen krystallinischen Masse vom Schmp. 18°.

0.1928 g Sbst.: 37.8 ccm N (18°, 728 mm).

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. N 22.05. Gef. N 21.81.

p-Triazeno-benzoesäure-äthylester, $C_6H_4(CO_2C_2H_5).N_3H_2$.

Das Zinndoppelsalz ist relativ beständig; es verpufft nicht spontan, sondern erst beim Erwärmen; bei mehrstündigem Stehen an der Luft ist es noch nicht völlig zersetzt.

Das Cuprosalz wurde in der beim *p*-Bromphenyltriazen beschriebenen Weise hergestellt, nur verwendet man wegen der Schwerlöslichkeit desselben 100 ccm Äther. Es krystallisiert rasch aus der Ätherlösung aus, die man deshalb möglichst schnell von der ammoniakalischen Kupferlösung trennen muß. Die Ausbeute beträgt ca. 55% der Theorie. Es läßt sich meist gut aus Chloroform umkrystallisieren, zuweilen beginnt allerdings dabei eine Zersetzung, die dann unter Gasentwicklung und Braunfärbung rasch weiterschreitet. Ein sehr haltbares Präparat erhält man auch, wenn man das aus dem Äther abgeschiedene feinpulverige Salz einige Zeit bei gelinder Wärme mit Chloroform digeriert. Ohne sich völlig zu lösen, geht es auf diese Weise in einen grobkrystallinischen Zustand über. Man kann es dann monatelang im Präparatengläschen aufbewahren. Glänzende, gold-

[1]) Rupe und v. Majewski, diese Berichte 33, 3405 [1900].

[2]) Grieß, loc. cit.

farbige Blättchen, die sich bei ca. 130° zersetzen. Es verpufft über der Flamme; von verdünnter Salzsäure wird es nur langsam zerlegt.

0.2805 g Sbst.: 0.4335 g CO_2, 0.1021 g H_2O. — 0.1494 g Sbst.: 22.4 ccm N (15°, 706 mm). — 0.3612 g Sbst.: 0.1124 g Cu_2S.

$C_9H_{10}O_2N_3Cu$. Ber. C 42.21, H 3.94, N 16.46, Cu 24.86.
Gef. » 42.15, » 4.07, » 16.51, » 24.85.

Der freie *p*-Triazeno-benzoesäure-ester krystallisiert aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Gasolin in glänzenden Körnchen oder fedrigen Nädelchen, die bei 68° unter Zersetzung schmelzen. Eine Umwandlungserscheinung, wie sie beim Phenyltriazen und *p*-Bromphenyltriazen auftritt, konnte nicht beobachtet werden. Die Substanz ist ziemlich haltbar; im Exsiccator bei Kellertemperatur aufbewahrt, verliert sie langsam Stickstoff und verwandelt sich in *p*-Amino-benzoesäure-ester, aber selbst nach einigen Wochen ist dieser Zerfall noch nicht ganz vollständig. Bei höherer Temperatur verläuft derselbe explosionsartig; bei zwei Versuchen, die Analyse wie beim *p*-Bromphenyltriazen auszuführen, ging die Substanz und die Apparatur durch eine heftige Explosion verloren, als wir das Kölbchen vorsichtig mit heißem Wasser anheizten. Alkohol und verdünnte Säuren zersetzen die Substanz bei Zimmertemperatur mit mäßiger Geschwindigkeit. Zur Analyse wurde sie verbrannt; man muß dabei nur darauf achten, sie mit einer genügend großen Menge Kupferoxyd zu mischen.

0.2136 g Sbst.: 0.4402 g CO_2, 0.1144 g H_2O. — 0.1604 g Sbst.: 30.6 ccm N (14°, 724 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. C 55.90, H 5.74, N 21.80.
Gef. » 56.19, » 5.99, » 21.61.

Mit Phenylcyanat vereinigt sich das Triazen in ätherischer Lösung in der Kältemischung im Laufe einer Stunde zu einem Azo-harnstoff, $C_6H_4(CO_2C_2H_5).N:N.NH.CO.NH.C_6H_5$. Man verdunstet die Ätherlösung im Vakuum unter Vermeidung des Zutritts von Feuchtigkeit, wäscht den Rückstand zur Entfernung eines kleinen Restes von Phenylcyanat mit wenig niedrig siedendem Gasolin und krystallisiert ihn zweimal aus Alkohol um. Farblose, glänzende, dünne, sechseckige Blättchen, die bei 135° unter Gasentwicklung schmelzen; leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1836 g Sbst.: 30.0 ccm N (16°, 705 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N_4$. Ber. N 17.93. Gef. N 17.90.

Schüttelt man die ätherische Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung, so fällt ein citronengelbes Silbersalz aus.

In verdünnter Natronlauge löst sich der Azoharnstoff langsam, aber vollständig mit intensiv gelber Farbe. Dabei wird die Carbäthoxylgruppe verseift. Aus der alkalischen Lösung fällt auf Zusatz von Essigsäure die freie Carbonsäure, $C_6H_4(CO_2H).N:N.NH.CO.NH.C_6H_5$, aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 172° schmilzt. Feine, farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton.

0.0972 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N_4$. Ber. N 19.68. Gef. N 19.76.

Mit ätherischer Salzsäure werden die beiden Azoharnstoffe gespalten und zwar unter Stickstoffentwicklung in Phenylcyanat und *p*-Amidobenzoesäure bezw. *p*-Amidobenzoesäureester.

Mit Benzaldehyd in ätherischer Lösung bei niederer Temperatur zusammengebracht, entwickelt der Triazenobenzoesäureester nicht sofort Gas, das Reaktionsprodukt ist jedoch zu labil, als daß man es isolieren könnte. Etwas beständiger ist das Kondensationsprodukt mit Formaldehyd. Dies wurde erhalten, indem man die ätherische Lösung des Triazens mit der äquivalenten Menge einer 35-prozentigen wäßrigen Formaldehydlösung unter Kühlung schüttelte. Die Ätherschicht wurde dann rasch mit Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuumexsiccator abgesaugt, wobei eine krystallinische Substanz hinterblieb, die rasch auf Ton ausgebreitet wurde. Diese Substanz verliert äußerst leicht Stickstoff, sowohl mit allen organischen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur, wie auch beim Aufbewahren im Exsiccator. Sie zersetzt sich, frisch bereitet, bei 48° unter Gasentwicklung und hinterläßt einen Rückstand, der bei 180°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188° schmolz und sich als Methylen-di-*p*-aminobenzoesäure-ester, $[C_6H_4(CO_2C_2H_5).NH]_2CH_2$, erwies. Denn dieselbe Substanz wurde aus *p*-Amidobenzoesäureester und Formaldehyd erhalten.

0.2487 g Sbst.: 0.5920 g CO_2, 0.1429 g H_2O. — 0.2970 g Sbst.: 22.8 ccm N (15°, 727 mm).

$C_{19}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 66.63, H 6.48, N 8.21.
Gef. » 66.25, » 6.56, » 8.70.

Daraus wird man schließen, daß das Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und Triazenobenzoesäureester, das zu labil ist, als daß es zur Analyse gebracht werden könnte, die Konstitution $C_6H_4.(CO_2C_2H_5).N_2.NH.CH_2.NH.N_2.(CO_2C_2H_5)C_6H_4$ besitzt.

p-Benzoylphenyl-azid, $C_6H_5CO.C_6H_4.N_3$, wurde aus *p*-Aminobenzophenon über das Diazoniumperbromid hergestellt, und zuerst aus Ligroin, dann noch einmal aus Äther umkrystallisiert. Blaßgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 74.5°.

0.0970 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{13}H_9ON_3$. Ber. N 18.87. Gef. N 18.79.

Durch Reduktion mit ätherischer Zinnchlorürlösung erhält man das Zinndoppelsalz des Triazens, das mit Wasser lebhaft reagiert und an der Luft ohne Verpuffung sich in etwa einer Stunde zersetzt. Das daraus erhaltene Triazen gehört zu den beständigeren Vertretern dieser Körperklasse, es löst sich in Äther bei Zimmertemperatur ohne Gasentwicklung und hält sich im Exsiccator fast einen Tag. Wir haben es jedoch nicht näher untersucht, da die Reinigung über das Cuprosalz Schwierigkeiten machte.

α-Naphthyl-azid ließ sich nicht zum Triazen reduzieren, sondern gab α-Naphthylhydrazin und Ammoniak.

β-Naphthyl-azid gibt bei der Reduktion zwar ein lebhaft verpuffendes, mit Wasser Gas entwickelndes Zinndoppelsalz, aus dem aber kein Triazen erhalten werden konnte. Dasselbe zersetzte sich bei dem Versuche zur Isolierung fast vollständig in Stickstoff und β-Naphthylamin.

Benzyl-azid wird, wie schon erwähnt, bei — 15° von ätherischer Zinnchlorürlösung noch nicht angegriffen. Läßt man die Temperatur etwas höher steigen, so fällt unter Gasentwicklung das Zinndoppelsalz des Benzylamins aus. Hydrazin und Ammoniak ließen sich nicht nachweisen.

Über die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure ist das Wesentliche schon im theoretischen Teil erwähnt worden. Indem wir auf die detaillierte Beschreibung der vielen vergeblichen Experimente, die die Darstellung des Triazens zum Ziel hatten, verzichten, soll hier nur ein Versuch mitgeteilt werden, welcher zur quantitativen Bestimmung der Spaltstücke des Triazens — Stickstoff und Ammoniak — angestellt wurde.

Ein Kölbchen, das mit einem Tropftrichter und einem mit dem oberen Ende des Azotometers verbundenen Gasableitungsrohr versehen war, enthielt eine gewogene Menge Kaliumazid in wäßriger Lösung. Man ließ einen großen Überschuß wäßriger Zinnchlorürlösung zutropfen und erwärmte, da bei Zimmertemperatur kaum Reaktion eintritt, zuerst gelinde, schließlich zur Vollendung der Reaktion auf Siedetemperatur. Um die Verflüchtigung der Stickstoffwasserstoffsäure möglichst zu verhindern, kühlte man das Gasableitungsrohr mit Eis. Trotzdem hat sich wohl, wie die Analyse zeigt, eine kleine Menge Stickstoffwasserstoffsäure der Reduktion entzogen. Nach der Abkühlung des Apparates wurde das Azotometer abgelesen, die Zinnchlorürlösung mit Natronlauge destilliert und das Ammoniak titriert.

0.1872 g Kaliumazid gaben 41.7 ccm N (18°, 693 mm) und 0.0289 g NH_3.

N_3K. Ber. N_2 34.55, NH_3 20.99.

Gef. » 32.50, » 21.07.

Schließlich mag ein Versuch erwähnt werden, welcher den Schluß erlaubt, daß das Triazen in wäßriger Lösung immerhin eine gewisse, wenn auch kurze Zeit existiert. Wenn man eine ziemlich konzentrierte wäßrige Lösung von Kaliumazid unter Zusatz von Chlorammonium und etwas Ammoniak bei — 10° mit verkupfertem Zinkstaub versetzt, so tritt sofort Reduktion ein, und der größte Teil des gebildeten Triazens zerfällt spontan unter Stickstoffentwicklung. Filtriert man nach kurzem Schütteln vom Zinkstaub rasch ab, so entwickelt die Lösung nicht sehr kräftig, aber doch deutlich noch einige Zeit Gasblasen. Diese Gasentwicklung wird kräftiger auf Zusatz von Salzsäure; es kann sich also nicht um Übersättigung handeln. Blinde Versuche, ohne Zusatz von Kaliumazid, zeigten diese Erscheinung niemals. Als wir schließlich, um das Triazen länger zu konservieren, bei niederer Temperatur arbeiteten und dabei den Gefrierpunkt der Lösung durch Sättigung mit leicht löslichen Salzen, Magnesiumchlorid oder Natriumjodid, erniedrigten, zeigte sich leider, daß dann das Kaliumazid kaum mehr angegriffen wird.

441. Otto Dimroth: Selbstzersetzung des Phenyl-nitro-methans.

[Aus dem Chem. Lab. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Praktikanten des hiesigen Laboratoriums machten die Beobachtung, daß Präparate von Phenyl-nitro-methan bei längerem Stehen prächtige große Krystalle in reichlicher Menge abschieden. Der Vorgang erfolgt unter Gasentwicklung; eine mehrere Jahre alte Flasche, deren Stopfen sich fest verkittet hatte, explodierte beim Öffnen heftig. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 161°, sie erwies sich nach all ihren Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse als Dibenzhydroxamsäure.

0.2306 g Sbst.: 0.5880 g CO_2, 0.0960 g H_2O. — 0.2942 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 717 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.68, H 4.60, N 5.82.

Gef. » 69.62, » 4.58, » 5.90.

Umwandlung von Nitroverbindungen in die isomeren Hydroxamsäuren sind wiederholt festgestellt worden. So fanden Bamberger

und Rüst[1]), daß beim Ansäuern alkalischer Lösungen von Isophenylnitromethan, sowie beim Schütteln von Phenylnitromethan mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure geringe Quantitäten von Benzhydroxamsäure entstehen. Glatter verläuft diese Umlagerung bei der Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der Nitroparaffine[2]).

Aus Benzhydroxamsäure aber bildet sich, wie Marquis[3]) beobachtete, Dibenzhydroxamsäure unter dem Einfluß sehr verschiedenartiger Reagenzien — Cyankalium, Natriumnitrit, Acetessigester. Dabei muß sich Hydroxylamin abspalten, das eventuell weiter zerfällt.

Eine Kombination dieser beiden Vorgänge, Isomerisation des Phenylnitromethans zu Benzhydroxamsäure und Umwandlung der letzteren in Dibenzhydroxamsäure spielt sich demnach zuweilen beim Lagern von Phenylnitromethan von selbst ab, vielleicht unterstützt oder veranlaßt durch katalytisch wirkende Verunreinigungen.

442. Iwan Ostromisslensky und Aug. Bergmann: Untersuchungen über die Isomerie der Komplexverbindungen. I. Über die asymmetrischen Komplexverbindungen des Platins.

[Aus dem Chem. Laboratorium für organ. und allgem. Chemie der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

A. Werner nimmt an, daß die vier Radikale im Molekül der Platodiamminsalze mit dem zentralen Platinatom in einer und derselben Ebene geordnet sind. Hieraus wird die Isomerie der Peyroneschen Verbindungen mit den Derivaten der Reisetschen zweiten Basis erklärt[4]):

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!>Pt<\!\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{matrix} .$$

---

[1]) Diese Berichte 35, 45 [1902].

[2]) Nef, diese Berichte 29, 1218 [1896]; Hollemann, Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 356 [1897].

[3]) Compt. rend. 140, 1398 [1905].

[4]) Die Abwesenheit der Isomerie bei den cyclischen Komplexverbindungen vom allgemeinen Typus $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!>Me<\!\begin{matrix} NH_2.R' \\ \vdots \\ NH_2.R'' \end{matrix}$ (a und b die elektronegative Gruppe, Me ein Metall, R' und R'' Kohlenstoffradikale) spricht jedenfalls zu-

Diese Hypothese zieht aber zwischen den Platinkomplexen und den Verbindungen der anderen vierwertigen Elemente, z. B. des Zinns, des Kohlenstoffs u. dergl. eine scharfe Grenze: die Radikale, bezw. die Atome dieser Verbindungen sind jedenfalls als im Raume geordnet zu betrachten. Andererseits ruft bekanntlich die Betätigung der sogenannten »Nebenvalenzen« anscheinend keine wesentliche Änderung in der Konfiguration der betreffenden Moleküle hervor. So sind z. B. die Verbindungen des vierwertigen Schwefels der allgemeinen Formel $\left[a-S\begin{smallmatrix}\diagup b\\ \diagdown c\end{smallmatrix}\right]x$ optisch aktiv[1]).

Würden nun die entsprechenden komplexen Verbindungen des Platins, z. B. $\begin{smallmatrix}a\\ b\end{smallmatrix}\!>\!Pt\begin{smallmatrix}m\\ n\end{smallmatrix}$ oder $\left\{\begin{smallmatrix}a\\ b\end{smallmatrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{smallmatrix}m\\ n\end{smallmatrix}\right\}m_2$ u. dergl. auch in optischen Isomeren existenzfähig sein, so wäre hieraus zu folgern, daß die Schwerpunkte der Atome bezw. Radikale dieser Verbindungen jedenfalls nicht in einer Ebene geordnet sind. Die Isomerie der Verbindungen von Peyrone und Reiset müßte dann selbstverständlich auf einem anderen Wege erklärt werden[2]).

Die entsprechende experimentelle Untersuchung schien uns auch von einer anderen Seite nicht ohne Interesse zu sein; sie würde erlauben zu entscheiden, ob es zwischen den sogenannten »Haupt«- und »Nebenvalenzen« überhaupt einen wesentlichen Unterschied gibt[3]).

In der vorliegenden Arbeit wird eine beständige, asymmetrische, schön krystallisierende Platinverbindung beschrieben, und zwar das

gunsten der Wernerschen Auffassung; denn diese Auffassung setzt die Unmöglichkeit der Isomerie gerade im gegebenen Falle voraus. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß derartige Isomere unter geeigneten Bedingungen existenzfähig sind; es fehlt bis jetzt nur an einer allgemein anwendbaren Methode zu deren Darstellung; die einfachste Verbindung dieser Art, das Platoäthylendiamminchlorid, zersetzt sich beim Erwärmen unter Verkohlung. Möglicherweise wird es gelingen, diese Isomerisation durch Belichtung der einen Verbindung mit ultravioletten Strahlen hervorzurufen. (Vergl. darüber I. Ostromisslensky und Aug. Bergmann, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **42**, 613 und 615 [1910] und Ramberg, diese Berichte **43**, 580 [1910]).

[1]) Um diese Tatsache in Einklang mit seiner Theorie zu bringen, nimmt A. Werner an, daß die Asymmetrie dieser Verbindungen, somit auch ihre optische Aktivität durch den Bau des (»polaren«) Schwefelatoms selbst hervorgerufen ist: $\left[\begin{smallmatrix}a\diagdown\overset{+}{S}\begin{smallmatrix}\diagup b\\ \diagdown c\end{smallmatrix}\\ -\end{smallmatrix}\right]x$. Vergl. A. Werner, »Lehrbuch der Stereochemie«, S. 317 [1904], Jena.

[2]) [3]) Unsere theoretischen Anschauungen beabsichtigen wir später an einer anderen Stelle ausführlich zu veröffentlichen.

cis-Plato-pyridin-ammin-chloro-sulfit,

$$\begin{matrix} Cl \\ (HO_3S) \end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix} NH_3 \\ NC_5H_5 \end{matrix}.$$

Die saure Gruppe SO_3H haben wir in das Molekül mit Absicht eingeführt, um die Versuche zur Spaltung dieser Verbindung in optische Antipoden zu erleichtern. Außerdem beschreiben wir in dem experimentellen Teil einige neue Platinkomplexe.

Experimenteller Teil.

Plato-semi-toluylendiamin-chlorid,

$$[Cl_2\,Pt\,(NH_2)_2 > C_6H_3\,.\,CH_3],$$

ist noch nicht beschrieben worden.

5 g des Scheringschen Kaliumchloroplatinits wurden in Wasser gelöst; die filtrierte Lösung wurde mit 1.6 g des 1.3.4-Toluylendiamins (Kahlbaumsches Präparat) ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der Niederschlag wurde nach dem Absaugen mit Wasser und mit heißem Weingeist gewaschen und im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1494 g Sbst.: 0.0742 g Pt. — 0.2881 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 758 mm).

$PtCl_2N_2C_7H_{10}$. Ber. Pt 50.22, N 7.24.
Gef. » 49.67, » 7.46.

Mikrokrystallinische, gelbliche Nadeln mit einem deutlichen Stich ins Grüne. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Solvenzien unlöslich, etwas hygroskopisch; beim Erwärmen im Capillarrohr zersetzt sie sich allmählich, ohne zu schmelzen; beim längeren Stehen nimmt sie unter der Wirkung der Sonnenstrahlen eine hellere Färbung an.

Wir versuchten, von dieser Verbindung aus zu einem asymmetrischen Komplex zu gelangen:



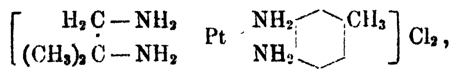
Es ergab sich aber, daß die Cl-Atome hier durch die saure SO_3H-Gruppe nicht zu ersetzen sind. Beim Erwärmen einer wäßrigen Suspension der Substanz mit Ammonium- bezw. Natriumsulfit oder Bisulfit wird je nach der Temperatur und Konzentration der reagierenden Komponenten entweder ein violett gefärbter (A) oder ein farbloser (B), seidenglänzender, krystallinischer Niederschlag (feine Nadeln) ausgeschieden. An der Luft verliert A seine Färbung, indem es allmählich in das oben erwähnte Produkt B übergeht. Wird B angesäuert, so verwandelt es sich fast momentan in eine unlösliche, grünlichgelbe Substanz, die anscheinend mit dem ursprünglichen Platinchlorid identisch ist. Wir versuchten noch, in eine wäßrige Suspension des Platosemitoluylendiamminchlorids Schwefligsäure einzuleiten. Bei 100°

tritt eine Reaktion ein, indem die Substanz rein gelbe Färbung annimmt, ohne aber in Lösung überzugehen. Die Analyse des filtrierten und getrockneten Niederschlages ergab:

0.1155 g Sbst.: 0.1046 g CO_2, 0.0344 g H_2O. — 0.0798 g Sbst.: 0.0363 g Pt. — 0.1752 g Sbst.: 0.0782 g Pt.

$[Cl(SO_3H)Pt(N_2H_{10}C_7)]$.	Ber.	Pt 44.94,	C 19.38,	H 2.56.
$[(SO_3H)_2Pt(N_2H_{10}C_7)]$.	»	» 40.66,	» 17.53,	» 2.52.
	Gef.	» 45.49, 44.64,	» 24.70,	» 3.30.

Plato-semi-isobutylendiamin-chlorid, $[Cl_2Pt(NH_2)_2C_4H_8]$, ebenso wie die asymmetrische Verbindung



scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Beim Zusammenbringen von Isobutylendiamin[1]) mit K_2PtCl_4 bezw. Platosemitoluylendiaminchlorid (letzteres in wäßriger Suspension) scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ein amorpher, tiefschwarz gefärbter Niederschlag sofort aus, und die Lösung geht auch tiefschwarz gefärbt durch das Filter[2]).

Plato-semi-pyridin-ammin-chlorosulfit ist von uns in folgender Weise dargestellt worden:

$$K_2PtCl_4 + C_5H_5N \longrightarrow \text{I.}\ [Cl_2Pt(NC_5H_5)_2]$$
$$\xrightarrow{+NH_3} \text{II.}\ [Pt(NC_5H_5)_2(NH_3)_2]$$
$$\xrightarrow{-NH_3-C_5H_5N} \text{III.}\ [Cl_2Pt(NC_5H_5)(NH_3)]$$
$$\xrightarrow{H_2SO_3} \begin{matrix}Cl\\HO_3S\end{matrix}\!>\!Pt\!\begin{matrix}NH_3\\NC_5H_5\end{matrix} \text{ bezw. } \begin{matrix}Cl\\HO_2SO\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}NH_3\\NC_5H_5\end{matrix}.$$

Die ersten drei Phasen des gesamten Prozesses wurden nach Angaben von Jörgensen[3]) ausgeführt. Zur Darstellung des Chlorosulfits leitet man in eine wäßrige Suspension des Platosemipyridinamminchlorids (III) unter Erwärmen auf einem kochenden Wasserbade einen Strom von Schwefligsäure ein. Nach einiger Zeit geht das Chlorid (III) zum größten Teile in Lösung über, und es bleibt auf dem Boden des Gefäßes nur eine unbedeutende Menge einer gelb gefärbten Substanz, die wir der Kürze halber als A bezeichnen (siehe weiter unten S. 2773); sie ist mit dem ursprünglichen Chlorid nicht identisch.

---

[1]) Das Präparat wurde nach Angaben von K. W. Ssidorenko hergestellt. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1906**, 955.

[2]) Dieselbe Erscheinung tritt auch beim Zusammenbringen von K_2PtCl_4 mit dem Kaliumsalz der *asymm.* Dimethylbernsteinsäure auf.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **33**, 489 [1886].

Aus der filtrierten und etwas auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampften Lösung scheiden sich nach ruhigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen farblose, wasserhelle, glasglänzende Krystalle des Platosemipyridinamminchlorosulfits aus, die außerordentlich flächenreich sind; sie sind beim weiteren Stehen der Lösung fast in beliebiger Größe zu erhalten.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform dagegen ist sie in reinem Zustande fast unlöslich. Im Capillarröhrchen erhitzt, bläht sie sich bei ca. 173° plötzlich auf, indem sie eine gelbe Färbung annimmt, ohne dabei zu verkohlen. Die Substanz enthält Schwefel (Nitroprussidnatrium, essigsaures Blei) und Chlor (Silbernitrat); die wäßrigen Lösungen reagieren auf Lackmuspapier sauer. Mit Brucin gibt sie ein in gewöhnlichen Solvenzien sehr leicht lösliches Salz, bezw. eine Doppelverbindung, die sich aus wäßrigem Alkohol in großen, durchsichtigen Tafeln ausscheidet. Beim Erwärmen des Chlorosulfits mit Ätznatron wird Ammoniak (Nesslers Reagens) und Pyridin entwickelt; letzteres ist in diesem Falle durch den eigentümlichen Geruch leicht nachweisbar.

0.12090 g Sbst.: 0.05776 g Pt. — 0.08896 g Sbst.: 5.6 ccm N (16°, 762.5 mm). — 0.18394 g Sbst.: 0.10221 g CO_2, 0.03684 g H_2O.

$[Pt(Cl)(SO_3H)(NH_3)(NC_5H_5)]$. Ber. Pt 47.80, N 6.89, C 14.72, H 2.23.
Gef. » 47.78, » 7.31, » 15.15, » 2.24.

Hieraus ergibt sich die Struktur der Verbindung als Platosemipyridinamminchlorosulfit, in welchem das zentrale Platinatom mit vier verschiedenen Radikalen verbunden erscheint. Die Strukturformel

$$(Cl)(C_5H_5N)(NH_3)Pt.SO_3H$$

scheint jedoch allen Tatsachen nach am besten die Eigenschaften dieser Verbindung wiederzugeben, da das Schwefelatom hier wie auch bei einigen komplexen Platosulfiden und Seleniden außerordentlich fest gebunden ist[1]).

Krystallographisch wurde diese Verbindung durch A. E. Fersmann untersucht. Der genannte Forscher teilte uns die Ergebnisse dieser Untersuchung freundlichst mit[2]).

»Die Substanz krystallisiert prachtvoll aus wäßrigen Lösungen in großen Polyedern. Die Krystalle gehören zur Holoedrie des monoklinen Systems,

[1]) Eine quantitative Schwefelbestimmung ist hier nach der üblichen Methode nicht möglich. Die entsprechenden Versuche sind im Gange. Wir beabsichtigen, dieses Studium auch auf einige andere komplexe Platosulfite bezw. Chlorosulfite u. dgl. auszudehnen.

[2]) Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. A. E. Fersmann unseren besten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

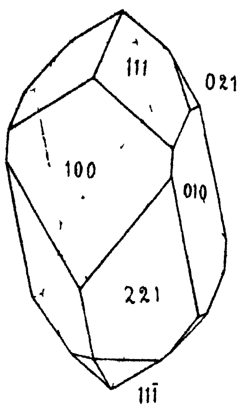
wobei die Ätzfiguren, die mit Hilfe von Chloroform hervorgerufen wurden, diese Schlußfolgerung vollkommen bestätigen.

Die normale Stellung führte zu folgenden Achsenverhältnissen:

$$0.966 : 1 : 0.712. \quad \beta = 91^{0}43'.$$

Die Kombinationen sind:

{100} {010} {001} {101} {111} {$\bar{1}$11} {021} {$\bar{2}$21}.



Die wichtigste Form ist in der gewöhnlichen Kombination auf beistehender Zeichnung angegeben.

Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Die Ebene der optischen Achsen ist zur Symmetrieebene ⊥.

Die ausführliche krystallographische Beschreibung dieser Verbindung wird in den Berichten der St. Petersburger Akademie der Wissenschaften erscheinen.«

Bei der Krystallisation der Chlorosulfonsäure aus der Mutterlauge scheidet sie sich nicht selten in gelbgefärbten, aber durchsichtigen Krystallen aus; manchmal werden auch gelbe Krystalle von einem anderen Habitus ausgeschieden.

Die nähere Prüfung dieser gelben Substanz ergab, daß dieselbe mit A (siehe oben) identisch ist; von der Chlorosulfonsäure läßt sie sich leicht infolge ihrer bedeutend größeren Löslichkeit in Chloroform trennen.

Es ist somit für die Reindarstellung des Platosemipyridinamminchlorids zu empfehlen, die Mutterlauge des *cis*-Platopyridinamminchlorids (III) nach dem Behandeln mit Schwefligsäure auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne einzudampfen und die rückständige Masse zwecks Entfernung der gelben Substanz A mit kochendem Chloroform zu behandeln.

Dann geht A in Lösung über, während das Platosemipyridinamminchlorosulfit in Form einer farblosen Masse als Rückstand bleibt; letzterer ist einmal aus Wasser umzukrystallisieren.

Man kann natürlich die eben erwähnte, mit Schwefligsäure behandelte Mutterlauge der Extraktion mit Chloroform direkt unterwerfen.

S u b s t a n z A. Die Substanz A läßt sich leicht aus Chloroform in Form glänzender, intensiv gelbgefärbter Prismen erhalten. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwerer löslich. Der Gehalt an Platin und Stickstoff ist derselbe wie bei Platosemipyridinamminchlorosulfonsäure, weshalb wir diese beiden Verbindungen an-

fangs als zwei Isomere betrachteten. Die Substanz A enthält aber keinen Schwefel.

Die Analyse ergab:

I. 0.0947 g Sbst.: 0.0150 g Pt. — II. 0.1870 g Sbst.: 0.1854 g CO_2, 0.0482 g H_2O. — III. 0.1565 g Sbst.: 9.0 ccm N (15°, 759 mm).

$PtClNH_3NC_5H_5$.	Ber.	Pt 53.86,	N 7.75,	C 16.57,	H 2.22.
$PtCl_2(NC_5H_5)_2$.	»	» 46.00,	» 6.62,	» 28.30,	» 2.37.
	Gef.	» 47.52,	» 6.67,	» 27.04,	» 2,88.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Moskau, 1910.

443. Iwan Ostromisslensky und Alexander Pamfilow: Über den Mechanismus der Indigo-Bildung aus Anthranilsäure und mehrwertigen Alkoholen. Eine neue Indigo-Synthese.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Beim Zusammenbringen von Anthranilsäure und Glycerin (bezw. Acrolein, Epichlorhydrin, Cellulose und vielen anderen mehrwertigen Alkoholen) mit Ätzkali verläuft die Synthese des Indigos offenbar unter Bildung einer der folgenden Zwischenstufen:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$$

$$\text{oder: II.}\quad C_6H_4\begin{matrix}\diagup N:CH.CH:CH_2\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}\quad \text{(aus Acrolein) oder dergl.}$$

Diese unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähigen Stoffe werden nun durch Kalischmelze bei ca. 300° zu der beständigen Phenylglycin-*o*-carbonsäure, die bekanntlich aus der Schmelze leicht zu isolieren ist, oxydiert. Die letztere Säure liefert nun bei weiterem Erhitzen mit Kali in bekannter Weise Indigo:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}NH.CH_2.COOH\\ COOH\end{matrix} \succ C_6H_4{<}\begin{matrix}NH\\ CO\end{matrix}{>}CH_2 \succ \text{Indigo.}$$

Es geht hier also die Oxydation der Alkoholgruppe .CH(OH).CH_2(OH) und dergl. zu Carboxyl glatt vor sich, ohne daß dabei eine weitergehende Zersetzung der reagierenden Komponente eintritt[1])[2]).

[1]) Die oxydierende Wirkung der Ätzalkalien bei hoher Temperatur ist bis jetzt sehr wenig studiert worden; sie ist vielleicht auf Dissoziation der stets anwesenden Wassermoleküle zurückzuführen. (Vergl. weiter unten Fußnote 2.)

[2]) Bei Oxydation der Verbindung II (siehe oben) erfolgt wahrscheinlich gleichzeitig auch die Reduktion der Gruppe .N:CH. zu .NH.CH_2. ; so geht

Hieraus geht hervor, daß, wenn irgend eine Carbonsäure beim Schmelzen mit Ätzalkalien Indigo liefert, auch der entsprechende Alkohol beim Behandeln mit Ätzalkalien zur Indigobildung befähigt sein wird. Auf diese Weise sind wir zu dem Schlusse gekommen, daß Verbindungen, wie

$$o\text{-}C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2(OH)};\ C_6H_5.NH.CH_2.CH_2(OH);\ C_6H_5.NH.CH<^{CH_2(OH)}_{CH_2(OH)}$$

und manche andere als Ausgangsmaterial für Indigosynthesen unter geeigneten Bedingungen benutzt werden können, weil die entsprechenden Carbonsäuren, wie $o\text{-}C_6H_4(NH_2)(COOH)$; $C_6H_5.NH.CH_2.COOH$ usw. in der Alkalischmelze leicht Indigo liefern.

Das Experiment bestätigte diese Schlußfolgerung, und zwar gelang es uns, aus *o*-Amido-benzylalkohol und Glycerin beim Zusammenschmelzen mit Alkali Indigoblau glatt darzustellen:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{CH_2(OH)} \succ o\text{-}C_6H_4<^{NH_2}_{COOH}$$
$$+ CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) \succ \text{Indigo.}$$

Experimenteller Teil.

Der *o*-Amidobenzylalkohol wurde nach Gabriel-Posner[1]) aus *o*-Nitrobenzylalkohol durch Reduktion mit Zink und Salzsäure hergestellt. Nach mehrmaliger Krystallisation aus heißem Benzol (unter Benutzung von Tierkohle) schmolz die Substanz bei 83°.

Das Ätzkali wurde durch Glühen in einem Eisentiegel möglichst entwässert und pulverisiert.

Ein Gemisch von 1 g fein gepulvertem *o*-Amidobenzylalkohol, 4 g entwässertem Kali und 3 g Glycerin vom spez. Gewicht 1.26 (Kahlbaumsches Präparat) wurde in einem langhalsigen Kolben — nach Verjagen der Luft mit einem Stickstoffstrom — bei ununterbrochenem Durchleiten von Stickstoff in ein Bad von 280—300° (Rosesches Metall) eingetaucht. Die Masse schäumt sofort und bläht sich auf. In 4 Minuten ist die Reaktion beendet. Die erhaltene orange-bräunlich gefärbte Masse behandelt man nach dem Abkühlen im Stickstoffstrome mit Wasser. Es scheiden sich sofort die blauen, an der Oberfläche der Lösung kupferbronzeglänzenden Flocken des Indigos in reichlicher Menge aus. Diese Ausscheidung wird durch einen Luftstrom beschleunigt.

Die Identität der erhaltenen und gereinigten Substanz mit dem blauen Indigo wurde wie üblich auf optischem Wege bewiesen.

z. B. die Oxydation des Glykols zu Oxalsäure, beim Zusammenschmelzen mit Ätznatron, unter gleichzeitiger Entwicklung von freiem Wasserstoff vor sich. (Ann. d. Chem. **335**, 310 [1904]; vergl. auch Fußnote 1.)

[1]) Diese Berichte **27**, 3509 [1894].

Bei mehrmals wiederholtem Versuche ergab sich, daß Indigo sich aus o-Aminobenzylalkohol und Glycerin unter den gegebenen Bedingungen schon in 2 Minuten reichlich bildet; die Reaktion darf somit zu einem Vorlesungsversuche empfohlen werden.

Werden die Dampfe, die sich bei der Reaktion in unbedeutender Menge entwickeln, durch einen Kühler verdichtet und gesammelt, so erhält man ein durchsichtiges, wasserhaltiges Destillat von eigentümlichem, ammoniakalischem Geruch, aus welchem sich bei längerem Stehen eine krystallinische Substanz ausscheidet. Dieselbe schmolz, auf einem Tonteller direkt ohne Umkrystallisation gepreßt und in vacuo getrocknet, bei 79—80°; sie erwies sich als identisch mit dem ursprünglichen Amidobenzylalkohol.

Im Kühlrohr wurden auch ein Paar Tropfen eines gelblich gefärbten, leicht beweglichen Öles von eigenartigem Geruch gefunden, das sich mit Wasser nicht mischte.

o-Amidobenzylalkohol siedet bei 270—280°. Es ist also zu erwarten, daß beim Erhitzen dieser Substanz mit Glycerin und Kali bis 300° die Ausbeute an blauem Indigo bedeutend erhöht wird, wenn der Prozeß mit einem Rückflußkühler, oder besser in einem Autoklaven unter Umrühren ausgeführt wird.

Die von uns unter denselben Bedingungen aus Anthranilsäure und Glycerin parallel ausgeführte Darstellung von Indigo ergab, daß hier zur Reaktionsvollendung wenigstens eine halbe Stunde notwendig ist, merkwürdigerweise ist auch die Ausbeute in diesem letzteren Falle weniger [illegible] ros offenbar günstig.

Moskau, 1910.

444. Otto Hauser: Über das basische Thoriums

(Eingegangen am 5. Oktober 1910.)

In den Compt. rend. **1910**, 24 findet sich eine Abhandlung t. Barre, welche die basischen Salze des Thoriumsulfats betrifft u sich gegen die Darstellung wendet, die Demarçay[1]) von diese[n] Gegenstand gegeben hat. Barre findet, daß das von Demarçay angegebene Salz $3Th(SO_4)_2, 2H_2O . ThO(SO_4), 2H_2O$ unter den von diesem Autor festgesetzten Bedingungen nicht als chemisches Individuum existiert, daß es vielmehr als ein Gemisch der Salze $Th(SO_4)_2, 2H_2O$ und $ThO(SO_4), 2H_2O$ angesehen werden muß. Nun habe auch ich schon vor längerer Zeit[2]) — und das scheint Hrn. Barre unbekannt geblieben zu sein — in Gemeinschaft mit F. Wirth durch eine ausführliche Versuchsreihe einwandsfrei nachgewiesen, daß man nach der Arbeitsweise Demarçays zu keinem einheitlichen Produkt gelangen

[1]) Compt. rend. **96**, 728 [1860].

[2]) Ztschr. f. anorgan. Chem. **60**, 242.

kann und daß die erhaltenen Niederschläge lediglich mechanische Gemenge von Hydraten des neutralen Thorsulfats und des basischen Salzes $ThO(SO_4)$ sind. Insoweit befinden sich also unsere Resultate in bester Übereinstimmung. Um indes keine Mißverständnisse über die verschiedenen Angaben von Barre und von uns betreffend den Wassergehalt des Hydrates von $ThO(SO_4)$ aufkommen zu lassen, mögen kurz noch folgende Bemerkungen angeschlossen werden. Barre sowohl als wir haben bemerkt, daß die Umwandlung des neutralen Thorsulfats in das basische Salz nur sehr langsam verläuft, so daß man sehr leicht Gemische des Hydrolysenprodukts und des neutralen Salzes erhält, welchem Irrtum ja, wie erwähnt, Demarçay zum Opfer gefallen ist. Um das zu vermeiden, haben wir die Versuchstemperatur wesentlich höher gewählt und konstatiert, daß die Umwandlung über 125° verhältnismäßig rasch verläuft, und daß zwischen dieser Temperatur und 180° das Hydrat $ThO(SO_4), H_2O$ stabil ist. Da es uns damals behufs eines Vergleichs des basischen Sulfats des Thoriums mit den basischen Sulfaten anderer vierwertiger Erden lediglich auf das Verhältnis Thorerde : Schwefelsäure in ihm ankam, sind wir auf die Existenz möglicher anderer Hydrate desselben nicht weiter eingegangen, sondern haben uns mit der Feststellung begnügt, daß man glatt die reine Verbindung $ThO(SO_4), H_2O$ erhält, wenn eine Lösung von Thorsulfat-Anhydrid in Wasser im Verhältnis von ungefähr 1 : 140 während einiger Stunden im Einschmelzrohr auf ca. 160° erhitzt wird. Indes geht auch aus den von uns früher mitgeteilten Versuchen, soweit sie sich auf niedrigere Temperaturen beziehen, hervor, daß in der Umgebung von 100° ein Hydrat $ThO(SO_4).2H_2O$ erhalten wird. Nur sind wir damals wegen zu kurzer Versuchsdauer nicht zu einheitlichen Produkten gelangt; so fanden wir in einem Fall:

$ThO(SO_4), 2H_2O$.	Ber.	ThO_2 69.51,	SO_3[1] 21.02,	H_2O 9.46
	Gef.	» 69.60,	» 22.80,	» 7.50.

Bei einer Wiederholung der Versuche habe ich eine Lösung neutralen Thorsulfats in den angegebenen Konzentrationsverhältnissen bei 100° während 30 Stunden im Ölbad geschüttelt. Der gebildete Niederschlag wurde nach dem Öffnen des noch heißen Einschmelzrohres sofort abfiltriert und zunächst einige Male mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und lufttrocken analysiert. Es ergaben sich die Zahlen:

$ThO(SO_4), 2H_2O$.	Ber.	ThO_2 69.51,	SO_4 21.02,	H_2O 9.46
	Gef.	» 69.80,	» 21.21.	» 8.99.

[1]) Durch einen Druckfehler steht im Original SO_4.

Also sind die Angaben Barres über den Wassergehalt des bei 100° stabilen Salzes vollkommen richtig.

Faßt man unsere und Barres Resultate zusammen, so ergibt sich daraus, daß durch die Hydrolyse von Thoriumsulfatlösungen mäßiger Verdünnung Hydrate des basischen Salzes $ThO(SO_4)$ entstehen, die je nach der Versuchstemperatur ein oder zwei Moleküle Wasser auf ein Molekül $ThO(SO_4)$ enthalten. Daß bei der Hydrolyse sehr verdunnter Lösungen die Zersetzung bis zum Hydroxyd gehen kann, haben wir schon früher gezeigt.

Berlin, Anorgan.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

445. Julius Schmidt: Bemerkungen zu meinen Arbeiten in der Fluorenreihe.

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Als ich vor kurzem gelegentlich einer mit H. Wagner ausgeführten Untersuchung[1]) zum ersten Male den von Graebe entdeckten, roten Kohlenwasserstoff Di-biphenylen-äthen, $(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2$, in Händen hatte, schöpfte ich Verdacht, daß die rote Farbe der von Stutzel und mir[2]) als »Fluorenäther« beschriebenen Verbindung auf eine Beimischung an diesem Kohlenwasserstoff zuruckzufuhren sein könnte. Sogleich wurde eine diesbezügliche Prüfung durchgefuhrt.

Es gelang mir tatsächlich — nachdem ich nunmehr mit den Eigenschaften des Dibiphenylenathens vertraut war — aus dem Rest des von der fruheren Untersuchung herrührenden Praparates durch Waschen mit Benzol geringe Mengen des roten Kohlenwasserstoffs zu isolieren und den fast farblosen Hauptbestandteil mit dem von Graebe und Stindt[3]) entdeckten Di-biphenylen-äthenoxyd (I) zu identifizieren. Aus dem letzten Heft der »Berichte« (S. 2488) ersehe ich nun, daß mich H. A. Kliegl in der Absicht, die fruheren Angaben richtig zu stellen, uberholt hat. Ich möchte deshalb nur noch Folgendes darüber bemerken:

$$\text{I. } (C_6H_4)_2\overset{|}{C}-O-\overset{|}{C}(C_6H_4)_2. \qquad \text{II. } (C_6H_4)_2CH-O-HC(C_6H_4)_2.$$

Ursprunglich hielt ich das bei der Reduktion von Fluorenonoxim mit Zinn- und Salzsäure entstehende Endprodukt für die Substanz I, als die es sich jetzt entpuppt hat. Aber ein Druckfehler, der sich im Referat[4]) der

[1]) Diese Berichte **43**, 1796 [1910]. [2]) Ann. d. Chem. **370**, 2 [1909].
[3]) Ann. d. Chem. **291**, 5 [1896].
[4]) Diese Berichte **29**, Ref. 497 [1896].

Abhandlung von Graebe und Stindt findet, ließ mich diese Annahme aufgeben. Daselbst ist nämlich der Schmelzpunkt zu 285° statt 258° angeführt. Da unser rotes Präparat bei 254—255° schmolz, glaubte ich, daß die Verbindung I nicht weiter in Frage käme, und wurde durch die analytischen Ergebnisse, die auch auf den um 2H-Atome ärmeren Fluorenäther (II) paßten, sowie durch die Indifferenz der Substanz gegen Reagenzien auf die Gruppen (:C:O) und (OH) zu der falschen Annahme gedrängt, daß es sich hier um Fluorenäther handeln müsse.

Sodann sei noch hinzugefügt, daß das von Wagner und mir (loc. cit.) als neu angeführte 9.9-Dichlor-fluoren bereits von Ida Smedley beschrieben worden ist[1]), worauf mich die Autorin freundlichst aufmerksam gemacht hat. Die genaue Vorschrift zur Darstellung des Präparates, die wir loc. cit. veröffentlicht haben, war aber nicht unnötig.

[1]) Ida Smedley, Journ. Chem. Soc. 87, 1249 [1905].

Berichtigungen.

Jahrg. 43, Heft 5, S. 815 u. 819 müssen am Kopf der Tabellen unter M_D die Worte »gef.« und »ber.« vertauscht werden.

» 43, » 5, » 817, unter Zimtaldehyd

lies:	40.03	44.08	+ 4.15	+ 3.14
statt:	41.03	45.21	+ 4.18	+ 3.17

Buchdruckerei A. W. Schade in Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Sitzung vom 24. Oktober 1910.

Vorsitzender: Hr. W. Will, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende hält folgende Ansprache:

»Während der Ferienpause ist eine Reihe von hervorragenden Mitgliedern unserem Kreise durch den Tod entrissen worden.

Am 11. September d. J. verschied Hofrat Dr.

HEINRICH CARO

im 76. Lebensjahr.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft dankt dem Verewigten hervorragende Förderung in ihren Aufgaben. Caro hat sein Interesse für die Ziele und Bestrebungen unserer Gesellschaft jederzeit auf das Lebendigste zum Ausdruck gebracht. Er war mehrere Jahre lang Ausschußmitglied unseres Vorstandes und in den Jahren 1905 und 1906 unser Vizepräsident. Lebendig ist noch in der Erinnerung der meisten von uns der großartige zusammenfassende Vortrag, den er im Jahre 1891 am 22. Juni vor unserer Gesellschaft gehalten hat, und in dem er ein so glänzendes Bild der Entwicklung der Farbenindustrie und zumal der bewunderswerten Ausbildung der technischen Hülfsmittel auf diesem Gebiet gegeben hat.

Caro ist am 13. Februar 1834 in Posen geboren. Er hat sich frühzeitig der Farbenindustrie zugewandt. Bald führte ihn die Entwicklung der Anilinfarbentechnik nach England, wo er in den Diensten von Dale & Co. in Manchester sich rasch durch selbständige erfinderische Tätigkeit (ich erinnere an die Arbeiten über Induline und Manchestergelb u. a.) bekannt machte. Schon im Jahre 1868 trat er dann in die Badische Anilin- und Sodafabrik ein, in der er bald eine leitende Stellung einnahm und bis zum Jahre 1890 tätig war.

Bezüglich seiner wissenschaftlichen Untersuchungen kann ich hier nur kurz erinnern an die mit Graebe und Liebermann über künst-

liches Alizarin und über Rosolsäure, an die mit A. v. Baeyer ausgeführten Untersuchungen über Oxyanthrachinone, Nitrosodimethylanilin, an die mit C. Schraube über Azoverbindungen publizierten Arbeiten.

Besonders hervorzuheben ist seine Mitarbeit an allen großen gesetzgeberischen Fragen, welche die chemische Industrie im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts betrafen: so seine Arbeiten auf dem Gebiete der Patentgesetzgebung, ferner seine unermüdliche Tätigkeit als Leiter der großen wissenschaftlich-technischen Vereinigungen — des Vereins Deutscher Chemiker, des Vereins Deutscher Ingenieure. In steter enger Freundschaft mit den Führern der chemischen Wissenschaft, besonders auch mit A. W. v. Hofmann, hat er für jeden Fortschritt unserer Wissenschaft rastlos gewirkt. So ist es nicht zu verwundern, daß dem greisen Forscher, der noch bis über sein 70. Lebensjahr hinaus in hervorragender Weise literarisch tätig war — ich erinnere z. B. an sein auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Mannheim über die Geschichte der Entwicklung der chemischen Industrie erstattetes Referat —, von allen Seiten Ehren und Anerkennungen entgegengebracht wurden.

Er war Ehrendoktor der Münchener Universität, Ehrendoktor einer Reihe von Technischen Hochschulen, Ehrenmitglied des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie, sowie des Vereins Deutscher Chemiker und der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg; auch sonst sind ihm Auszeichnungen aller Art in reicher Fülle verliehen worden.

Caro ist einer der großen Männer, welche im Beginn der Entwicklung der deutschen Großindustrie, die sich auf das Emporblühen der Farbenindustrie stützt, die Wege gebahnt haben, welche dann zu der glänzenden Machtentfaltung, deren wir Zeuge geworden sind, geführt haben.

Der chemischen Gesellschaft wird ein eingehender Nachruf nicht fehlen. Der Vorstand hat die hierzu nötigen Schritte schon eingeleitet«.

»Am 10. September 1910 ist Hofrat Prof.

ZDENKO HANS SKRAUP

aus unserer Mitte geschieden.

Auch dieser hervorragende Chemiker hat zu unserer Gesellschaft in enger Beziehung gestanden. Er war 1882 und 1889 unser Vorstandsmitglied, in den Jahren 1909 und 1910 Vizepräsident. Skraup ist am 3. März 1850 in Prag geboren und hat an der dortigen Technischen Hochschule seine ersten chemischen Studien durchgeführt.

1873 kam er als Assistent von Rochleder nach Wien und begann in Gemeinschaft mit diesem seine Untersuchungen über das Cinchonin. Nach Rochleders Tode wurde Skraup 1875 Assistent von Lieben. In demselben Jahre erwarb er sich in Gießen die Doktor-Würde. 1879 hat er sich an der Wiener Technischen Hochschule habilitiert.

Aus dem Ende der siebziger Jahre stammen Skraups Untersuchungen über die China-Alkaloide, denen wir so vieles über die Aufklärung der Konstitution dieser Körper verdanken. Am meisten bekannt ist seine 1880 ausgeführte Chinolin-Synthese. Was die Skraupsche Synthese und ihre weitere Verfolgung in den Händen des Meisters selbst und seiner Mitarbeiter für die Klärung des fraglichen Gebietes beigetragen hat, ist allgemein in Erinnerung. Der Glanz seiner Arbeiten bewirkte seine Berufung an die Technische Hochschule in Graz im Jahre 1886; in derselben Stadt trat er kurze Zeit darauf als Nachfolger Pebals an die Universität über. In die Periode seiner Grazer Wirksamkeit fallen seine weiteren Untersuchungen über die China-Alkaloide und die Darstellung des Thallins, solche über die Malein- und Fumarsäure, über die Hydrolyse der Cellulose unter Herstellung einer neuen Biose und die 1904 begonnenen Untersuchungen über Eiweißstoffe. Nach Ablehnung eines ersten Rufes folgte er im Jahre 1906 dann einem zweiten Ruf von der ihm so liebgewordenen Lehrstätte in Graz an die Wiener Universität als Nachfolger von Lieben. Hier hat er seine Arbeiten mit der ihm eigentümlichen Lebhaftigkeit und Energie aufgenommen. Niemand, der ihn kannte, hätte vermutet, daß der Tod seinem arbeitsreichen Leben ein so rasches Ende setzen würde. Noch in vollster Frische und Leistungsfähigkeit ist er uns entrissen worden«.

»Ein weiterer tragischer Verlust traf unsere Gesellschaft durch das Hinscheiden von Dr.

OSCAR GUTTMANN,

des durch seine schriftstellerische Tätigkeit zumal in den Kreisen der Explosivstoff-Chemiker wohlbekannten Zivil-Ingenieurs. Als Mitglied der Weltausstellungs-Jury in Brüssel ist Guttmann auf der Rückfahrt aus der Ausstellung nach der Stadt am 2. August bei einem Automobil-Zusammenstoß so schwer verletzt worden, daß er noch an demselben Tage verschied.

Guttmann wurde am 24. Februar 1855 zu Nagy-Becskerek in Ungarn geboren. In der Sprengstoff-Industrie ist er seit dem Jahre 1878 als Leiter verschiedener Sprengstoff-Fabriken tätig gewesen. Vom Jahre 1887 ab ließ er sich als beratender Ingenieur auf dem Spreng-

stoffgebiet in London nieder und entfaltete eine umfangreiche Tätigkeit, teils als Beirat bei der Einrichtung von Sprengstoff-Fabriken, teils als Verfasser wertvoller Werke, wie seiner »Industrie der Explosivstoffe« aus dem Jahre 1895, seines »Handbuch der Sprengarbeit«, seines »Werkes über Schieß- und Sprengmittel« aus dem Jahre 1900 und einer Reihe interessanter Abhandlungen zur Geschichte der Pulver- und Sprengstoff-Industrie. Unter diesen sind seine »Monumenta Pulveris Pyrii« und die Studie: »20 Jahre Fortschritte in Explosivstoffen« zu nennen. Dem rastlosen Interesse des Dahingeschiedenen für alle Zweige der Sprengstoff-Technik, seiner Arbeitskraft und dem unermüdlichen Fleiß, der sich in seiner literarischen Tätigkeit kundgab, können die Fachgenossen ihre volle Anerkennung nicht versagen«.

»Ferner beklagen wir das Hinscheiden von Dr.

CONSTANTIN FAHLBERG,

der — 1851 geboren — am 15. August d. J. in Nassau a. d. Lahn nach längerem Leiden verschied. Der chemischen Technik ist er bekannt geworden durch die Herstellung des Benzoesäure-sulfinids. Die Entdeckung des süßen Geschmacks dieses Stoffes, der unter dem Namen Saccharin so populär geworden ist, wurde für ihn der Anlaß, eine umfangreiche Fabrikation zur technischen Gewinnung dieses Süßstoffes zu schaffen. In der Wissenschaft ist sein Name hauptsächlich bekannt aus seinen Untersuchungen, die er gemeinschaftlich mit Ira Remsen über die Sulfinide ausgeführt hat, und aus den Ausarbeitungen vieler Verfahren zur Herstellung des Saccharins, die in einer Reihe von Patenten niedergelegt sind«.

»Am 2. September d. J. starb

ALEXANDER MICHOLAJEFF SAYTZEFF,

seit 1869 Professor der Chemie in Kasan.

Der Verewigte ist 1841 am 20. Juni geboren, hat seine Studien in Marburg und Paris durchgeführt. Unsere chemischen Kenntnisse hat er bereichert durch Untersuchungen über die Synthese der tertiären Alkohole aus Ketonen mit Hilfe von Halogenalkylen und Zink, über Oxydation von Fettsäuren, Darstellung der Oxystearinsäuren, Oxydation von Eruca- und Ricinusölsäure u. a. Seine wertvollen Arbeiten sind meist im Journal für praktische Chemie veröffentlicht«.

»Weiter habe ich noch den Tod unseres Mitgliedes, Dr.

HERMANN MARX,

des Chefs des Chemikalienwerkes in Griesheim, G. m. b. H., anzuzeigen, der nach längerer Krankheit am 2. September verschied«.

»Am gleichen Tage schied der Professor der Chemie und Mineralogie an der Universität in Philadelphia,

KARL WILHELM GENTH,

aus dem Leben. Genth war ein Deutscher. Er ist am 16. Mai 1855 in Wächtersbach bei Hanau geboren. Die Wissenschaft verdankt ihm viele mineralogische und krystallographische Untersuchungen, die Entdeckung einer Reihe von neuen Mineralien«.

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Dem Vorstand sind die folgenden Anträge auf Ernennung von Ehrenmitgliedern zugegangen:

Die Unterzeichneten beehren sich,

Hrn. Prof. Dr. Giacomo Ciamician in Bologna

zum Ehrenmitgliede der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorzuschlagen.

gez. A. Bannow, H. Biltz, R. Bohn, J. Braun, E. Buchner, M. Dennstedt, O. Diels, O. Dimroth, E. Fischer, M. Freund, S. Gabriel, J. Gadamer, E. Hempelmann, W. Herz, E. Hjelt, J. F. Holtz, P. Jacobson, L. Knorr, A. Ladenburg, K. Langheld, B. Lepsius, C. Liebermann, W. Marckwald, C. A. v. Martius, H. v. Meister, F. Mylius, W. Nernst, F. Oppenheim, H. Pick, R. Pschorr, F. Sachs, O. Sackur, R. Schenck, P. Schulze, Zd. Skraup, A. Stock, G. Tammann, O. Wallach, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

Die Unterzeichneten beehren sich,

Hrn. Prof. Dr. J. M. van Bemmelen in Leiden

zum Ehrenmitgliede der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorzuschlagen.

gez. W. Autenrieth, A. Bernthsen, G. Bredig, K. Elbs, H. Euler, Fr. Fichter, K. Fromherz, E. Fromm, F. Gaess, Ph. B. Guye, R. Hagenbach, E. Hintz, P. Jacobson, K. Klinger, W. Meigen, E. v. Meyer, W. J. Müller, W. Nernst, R. Nietzki, W. Ostwald, A. Pictet, E. H. Riesenfeld, O. Ruff, H. Rupe, E. Rupp, J. Schmidlin, A. Stutzer, J. Thiele, O. Wallach, A. Werner, C. Willgerodt, H. Wislicenus.

Die Anträge sind — den Bestimmungen von § 7 der Statuten entsprechend — rechtzeitig eingegangen und genügend unterstützt. Sie werden demgemäß auf die Tagesordnung der nächsten ordentlichen Generalversammlung gesetzt.

Der Vorsitzende teilt mit, daß am 8. Oktober d. J. in Freiberg i. Sa. die Enthüllung des Clemens Winkler-Denkmals stattgefunden hat. Die Deutsche Chemische Gesellschaft wurde bei dieser Feier durch Hrn. S. Gabriel vertreten, der einen Kranz am Denkmal niederlegte.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 17. Oktober 1910.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Weyl, Komm.-Rat Dr. C., Bensheim;
Piccard, Dr. J., München;
Topp, E., Kiel;
Stockhausen, Dr. F., Frankfurt a. M.;
Robertson, Dr. H. C., Spactanburg;
Diefenbach, Apotheker A., Bensheim;
Routala, Dr. O., Karlsruhe;
Hauck, Dipl.-Ing. L., Karlsruhe.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Nag, Prof. N. O., Agra College, Agra, Indien (durch P. Jacobson und H. Jost);
» Feinberg, Dr. M., Gesiastrasse 3, Warschau
» Wertheim, Dr. A., Gyula (Ungarn) (durch A. Werner und P. Pfeiffer);
» Jayne, D. W., Frankford, Philadelphia, U. S. A.
» Ehrenberg, Prof. Dr. P., Gartenweg 3, Hann.-Münden (durch J. F. Holtz und R. Daum);
» Hulme, Dr. J., 5 Duke Street, Macclesfield, England (durch D. Vorländer und H. Jost);
» Langstein, Dr. E., Payerstr. 1, Teplitz-Schönau (durch G. Goldschmiedt und P. Jacobson);
» Wetterkamp, Dr., Hüls, Kreis Recklinghausen (durch C. Duisberg und E. Heymann);
» Racke, Dr. H., Hagenstraße 70, Worms (durch A. Naumann und E. Beschke);
» Young, Ch. R., Chemistry Department, The University, Sheffield, Engl. (durch Th. Purdie und W. P. Wynne);

Frl. Leupold, F., Sandhofstr. 42, Frankfurt a. M. (durch R. Kahn und H. Bauer);
» Rosner, Dr. M., Brautechnische Versuchsstation, Weihenstephan bei Freising (durch A. Werner und A. Grün);
Hr. Wenkof, Ing. N., Kaiserlich Technische Hochschule, Moskau (durch W. Scharwin und Th. Zerewitinoff);
» Zach, Karl, Hessische Str. 1, Berlin N. (durch W. Glund und R. Lepsius).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 11—14. Braunschweig 1910.
106. Generalregister für die Jahresberichte von 1897—1904. I. Teil: Autorenregister, herausgegeben von E. Fromm. Braunschweig 1910.
209. Bericht von Schimmel & Co. Miltitz, Oktober 1910.
26. Fehling, H. v., Neues Handworterbuch der Chemie, herausgegeben von C. Hell und C. Haeußermann. Lieferung 109. Braunschweig 1910.
535. Weyl, Th., Die Methoden der organischen Chemie. 2. Band, Lieferung 9 und 10. Leipzig 1910.
661. Meyer, V. und Jacobson, P, Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Auflage. 1. Band 2. Teil. II. Abteilung. Neu bearbeitet von P. Jacobson und R. Stelzner. Leipzig 1910.
773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, begründet von F. B. Ahrens, herausgegeben von W. Herz. Bd. XVI, Heft 1/3: A. Beythien, Die Nahrungsmittelverfälschung, ihre Erkennung und Bekämpfung. Stuttgart 1910.
844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Lieferung 4—7. Hamburg und Leipzig 1910.
1086. Bericht über die XXX. ordentliche Hauptversammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Produkte. Berlin 1910.
1742. Sammlung Göschen. Henglein, M., Lötrohr-Probierkunde. Leipzig 1910.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim, fortgesetzt von F. Peters. 7. Auflage. Lieferung 128—130. Heidelberg 1910.
1970. Erdmann, H., Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Auflage. Braunschweig 1910.
1971. Winkler C., Praktische Übungen in der Maßanalyse. 4. Auflage, bearbeitet von O. Brunck. Leipzig 1910.

1972. Goppelsröder, F., Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen. Dresden 1910.
1973. Ferreira da Silva, A. J., Marcelin Berthelot, A sua obra scientifica, a sua philosophia, o seu caracter Lisboa 1910.
1974. Fresenius, H., Mineralwasser-Analysen. 1886—1910. Wiesbaden.
1975. Guttmann, O., Handbuch der Sprengarbeit. Braunschweig 1892.
1976. Guttmann, O., Schieß- und Sprengmittel. Braunschweig 1900.
1977. Plimmer, R. H. A., Practical Physiological Chemistry. London 1910.
1978. Leathes, J. B., The Fats. London 1910.
1979. Dennstedt, M., Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. 3. Auflage. Hamburg 1910.
1980. Geigel, R., Licht und Farbe. Leipzig 1910.
1981. Reformatzky, S. N., Arbeiten aus dem Laboratorium für organische Chemie. 1891—1907. Herausgegeben von seinen Schülern. Kiew 1907 (russisch).
1982. Hinrichsen, F. W. und Memmler K., Der Kautschuk und seine Prüfung. Leipzig 1910.

Der Vorsitzende: W. Will.

Der Schriftführer. F. Mylius.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 17. Oktober 1910.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: O. Wallach, A. Bannow, H. Biltz, O. Diels, E. Fischer, M. Freund, S. Gabriel, J. F. Holtz, B. Lepsius, C. Liebermann, W. Marckwald, H. v. Meister, F. Mylius, W. Nernst, F. Oppenheim, R. Pschorr, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, sowie der Generalsekretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus Nr. 67 und 83. Der Generalsekretär, Hr. P. Jacobson, hat unter dem 13. Juli d. J. ein Schreiben an den Präsidenten gerichtet, durch welches er seinen Anstellungsvertrag zum 1. Oktober 1911 kündigt, zugleich aber seine Bereitschaft erklärt, den auf die Redaktion des Beilstein-Handbuchs entfallenden Teil seiner amtlichen Tätigkeit beizubehalten. Der Vorstand berät über die hierdurch auftretenden Organisationsfragen und setzt für die weitere Beratung eine Kommission, bestehend aus Hrn. E. Fischer als Vorsitzenden, den HHrn. C. Liebermann, F. Oppenheim, H. Wichelhaus und dem Generalsekretär Hrn. P. Jacobson, ein.

Auszug aus 47, 70 und 86. Der Schatzmeister Hr. J. F. Holtz hat am 11. April d. J. ein Schreiben an den Vorstand gerichtet, in welchem er mitteilt, daß er wegen seines fortschreitenden Augenleidens das seit 30 Jahren geführte Schatzmeisteramt nur bis zum Ablauf des gegenwärtigen Geschäftsjahres verwalten könne.

Der Vorstand wählt an Stelle von Hrn. J. F. Holtz das derzeitige Ausschußmitglied Hrn. F. Oppenheim zum Schatzmeister für die Zeit vom 1. November 1910 bis zum Jahresschlusse 1911 mit der Maßgabe, daß der Kassenabschluß für das Geschäftsjahr vom 1. Dezember 1909 bis 30. November 1910 noch von Hrn. Holtz fertiggestellt und den Revisoren, sowie dem Vorstande und der Generalversammlung vorgelegt wird.

Hrn. J. F. Holtz wird das Amt als Ausschußmitglied, das Hr. Oppenheim innehat, bis zum Ablauf der Amtszeit des letzteren (31. Dezember 1910) übertragen.

Bei diesem Anlaß hebt der Vorsitzende hervor, daß noch niemals ein Vorstandsmitglied durch einen so langen Zeitraum hindurch ein so arbeitsreiches Vorstandsamt verwaltet hat, wie dies bei Hrn. Holtz der Fall war. Er richtet im Namen des Vorstandes an Hrn. Holtz warme Worte des Dankes und erinnert besonders an die außerordentlichen Verdienste, die sich Hr. Holtz um die Errichtung des Hofmannhauses erworben hat. Er bittet Hrn. Holtz, auch weiterhin sein Interesse der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu bewahren.

Hr. Holtz dankt für die Anerkennung, die ihm der Vorsitzende zollt, und gibt seiner Freude darüber Ausdruck, daß das Hofmannhaus sich für die Aufgaben der Gesellschaft so förderlich erwiesen hat. Seine Sympathien würden immer der Deutschen Chemischen Gesellschaft erhalten bleiben.

87. Entsprechend einem Wunsche, welchen die in der außerordentlichen Generalversammlung vom 4. März d. J. eingesetzte Kommission (im Folgenden kurz als »Elferkommission« bezeichnet) ausgesprochen hat, beschließt der Vorstand, daß der Portozuschlag, welcher von den ausländischen Mitgliedern, die auf das »Chemische Zentralblatt« abonnieren, erhoben wird, von 6 Mk. auf 8 Mk. erhöht wird, da der gegenwärtig von den ausländischen Mitgliedern zu zahlende Portozuschlag nicht mehr der tatsächlichen Differenz der Portokosten innerhalb des Deutschen Reiches und außerhalb des deutsch-österreichischen Postgebiets entspricht. Demgemäß soll vom Jahre 1911 ab bis auf weiteres der Abonnementspreis für das »Chemische Zentralblatt« durch ausländische Mitglieder 48 Mk. (statt wie bisher 46 Mk.) betragen.

Auszug aus 88. Auf Veranlassung der Elferkommission hat sich durch eine Sitzung vom 4. August 1910, in welcher die Redaktionen der »Annalen der Chemie«, »Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft«, des »Chemischen Zentralblatts«, des »Journals für praktische Chemie«, der »Zeitschrift für angewandte Chemie« und der »Zeitschrift für anorganische Chemie« vertreten waren, eine Vereinigung gebildet, welche gemeinsame Interessen der periodischen chemischen Literatur wahrnehmen soll. Der Vorsitz und die Geschäftsführung soll der Deutschen Chemischen Gesellschaft obliegen. Eine Reihe weiterer Redaktionen soll zum Beitritt aufgefordert werden. Die vereinigten Redaktionen haben beschlossen, ihren Zeitschriften einen gemeinsamen »Aufruf an die Autoren« beizulegen, durch den auf möglichst knappe Fassung der Veröffentlichungen hingewirkt werden soll.

Der Vorstand erklärt sich damit einverstanden, daß die Deutsche Chemische Gesellschaft den Vorsitz und die Geschäftsführung der neuen Vereinigung übernimmt.

Auszug aus 72 und 89. Die Elferkommission hat bei ihren Beratungen einige Wünsche auf Änderungen in der Geschäftsordnung der Redaktion und Publikationskommission ausgesprochen.

Der Vorstand gibt unter Berücksichtigung dieser Wünsche diesen Geschäftsordnungen die folgende Fassung:

I. Geschäftsordnung der Redaktion.

Auszug.

§ 1. Von den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft« erscheinen jährlich 18—20 Hefte, welche — mit Ausnahme des im September erscheinenden Ferienheftes, des zweiten Dezemberheftes und des Registerheftes — in der Regel an den Sonnabenden vor den Sitzungstagen der Gesellschaft ausgegeben werden.

§ 2. Die Berichte enthalten die Protokolle der Gesellschaftssitzungen, Auszüge aus den Protokollen der Vorstandssitzungen und Originalmitteilungen chemischen Inhalts[1]).

[1]) Veröffentlichungen von Autoren, welche Nichtmitglieder der Gesellschaft sind, werden von der Redaktion der Publikationskommission überwiesen und nur nach deren Zustimmung aufgenommen.

Diese Beschränkung findet nicht statt, wenn von zwei oder mehreren Verfassern der Eine der Gesellschaft als Mitglied angehört.

Mit der Redaktion der »Berichte« ist der Generalsekretär vom Vorstand betraut.

§ 3. Die Verantwortlichkeit für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst.

Vorausgesetzt wird, daß die Autoren ihre Abhandlungen vor erfolgtem Abdruck in den »Berichten« nicht anderen chemischen Zeitschriften des In- oder Auslandes in gleicher oder ähnlicher Form zur Veröffentlichung zustellen. Zur Vermeidung von Rückfragen erscheint eine hierauf bezügliche Erklärung der Autoren bei Einsendung ihrer Manuskripte angezeigt[1]).

§ 4. Den Autoren werden von denjenigen Seiten, auf welchen ihre Abhandlungen gedruckt sind, 30 Abzüge unentgeltlich und portofrei ca. 8—14 Tage nach dem Erscheinen eines jeden Heftes zugesandt. Sonderabdrücke in besonderer Druckeinrichtung und mit Titelaufschrift auf dem Umschlag werden nur auf Bestellung und gegen Kostenberechnung geliefert.

§ 5. Die Übersetzungen von Abhandlungen, welche in englischer, französischer oder italienischer Sprache eingehen, werden von der Redaktion besorgt und die dadurch veranlaßten Kosten den Verfassern mit 4 Mark pro Druckseite berechnet. Manuskripte, die in anderen fremden Sprachen abgefaßt sind, können nicht auf ihre Eignung zur Aufnahme geprüft werden. Abhandlungen, welche von Ausländern in deutscher Sprache eingesandt werden, aber vor der Drucklegung zur Erzielung sprachlicher Korrektheit einer durchgreifenden Umarbeitung bedürfen, werden — nach Benachrichtigung der Autoren — von der Redaktion der nötigen Umarbeitung gegen Erstattung einer Gebühr von 2 Mark pro Druckseite unterzogen. Jede Übersetzung bezw. Umarbeitung wird vor dem Abdruck den Verfassern im Korrekturabzug zur Genehmigung übersandt.

§ 6. Die Redaktion ist verpflichtet, auf möglichste Kürze der in den »Berichten« erscheinenden Abhandlungen und besonders darauf zu achten, daß die Formelbilder und Beobachtungsdaten nicht zu viel Raum einnehmen.

§ 7. Die Redaktion ist berechtigt, die eingesandten Mitteilungen in diesem Sinne abzuändern, selbst wenn dadurch deren Abdruck verzögert werden sollte.

---

[1]) Wenn die Autoren nach erfolgtem Abdruck in den »Berichten« eine Veröffentlichung in gleicher oder ähnlicher Form an anderer Stelle wünschen, so ist hierfür die Zustimmung der Redaktion einzuholen, welche in der Regel unter der Voraussetzung genauer Quellenangabe erteilt wird.

Die Redaktion ist ferner berechtigt, zum Kleindruck geeignete Stellen als solche zu bezeichnen, soweit dies nicht schon von den Autoren geschehen ist.

§ 8. Die Autoren erhalten Korrekturabzüge zugesandt, sofern sie nicht angeben, daß sie die Erledigung der Korrektur durch die Redaktion wünschen. Revision wird den Autoren nur auf besonderen Wunsch zugestellt.

§ 9. Die Redaktion ist verpflichtet, alle Mitteilungen, welche ihr bis zu einem Sitzungstage morgens 9 Uhr zugehen, für das demnächst zu druckende Heft der »Berichte« rechtzeitig geschäftlich zu erledigen, d. h. auf Grund der von ihr angestellten Prüfung entweder die bezügliche Mitteilung unmittelbar zuzulassen und ihre Drucklegung in dem eben bezeichneten Hefte zu bewirken, oder aber die Abhandlung der Publikationskommission zu überweisen. Über Abhandlungen, bei welchen Änderungen über die in § 6 und 7 bezeichneten hinaus wünschenswert erscheinen, ist die Redaktion berechtigt, mit den Autoren zunächst direkt zu verhandeln.

Manuskripte von gehaltenen Originalvorträgen hat die Redaktion in gleicher Weise rechtzeitig zu erledigen, wenn sie ihr bis zu dem auf die Sitzung folgenden Donnerstag morgens 9 Uhr übergeben worden sind.

Abhandlungen, die nach Schätzung der Redaktion den Umfang von 10 Druckseiten überschreiten, dürfen von der Redaktion um ein Heft zurückgestellt werden.

Alle von der Redaktion zugelassenen Abhandlungen, welche ihr bis zum Dienstag der einer Sitzung vorangehenden Woche morgens 9 Uhr zugegangen sind, kann die Redaktion zur etwaigen mündlichen Berichterstattung in der folgenden Sitzung einem geeigneten Fachgenossen übergeben.

§ 10. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.

§ 11. Die Redaktion eines jeden Heftes wird am neunten Tage vor dem Erscheinungstage, d. i. am Donnerstag der dem Erscheinungstage vorangehenden Woche, und zwar morgens 9 Uhr, geschlossen.

Die Redaktion hat das Recht, nicht aber die Verpflichtung, alle Mitteilungen, welche ihr in der Zeit zwischen dem Sitzungstage und dem Schluß der Redaktion zugehen, noch in das betreffende Heft aufzunehmen.

§ 12. Autoren, welche die Korrekturen ihrer Abhandlungen selbst lesen, können nur dann auf den Abdruck derselben in dem unter der Presse befindlichen Hefte rechnen, wenn sie die Korrekturabzüge

spätestens bis zum vierten Tage, d. i. bis zum Dienstag vor dem Erscheinungstage, und zwar bis mittags 12 Uhr, der Druckerei wieder zustellen[1]).

Vom Tage des Einlaufs bis zur Absendung des Korrekturabzuges einer Abhandlung sind im allgemeinen acht Tage erforderlich. Die Redaktion übernimmt jedoch keinerlei Verpflichtung, diesen Termin unter allen Umständen streng innezuhalten. Die Buchdruckerei ist aber verpflichtet, die letzten Korrekturabzüge der zur Aufnahme in irgend ein Heft bestimmten Abhandlungen spätestens bis zum Sonnabend Abend der dem Erscheinungstage vorangehenden Woche der Post zur Weiterbeförderung an den Korrektor der Redaktion bezw. an die Autoren zu übergeben.

§ 13. Das Bureau der Redaktion wird vom 15. August bis zum 1. Oktober eines jeden Jahres geschlossen. Zusendungen, welche in dieser Zeit anlangen, finden erst vom 1. Oktober ab redaktionelle Erledigung.

§ 14. Die von der Redaktion ausgehenden Schriftstücke werden vom Redakteur bezw. dessen Stellvertreter gezeichnet.

II. Geschäftsordnung der Publikationskommission.

Auszug.

§ 1. Die Publikationskommission besteht aus zwölf, im Anfang eines jeden Jahres vom Vorstande zu wählenden Mitgliedern der Gesellschaft und dem für die Angelegenheiten der Redaktion vom Vorstand delegierten Mitglied. Sie gliedert sich in vier Abteilungen — a) für anorganische, b) für organische, c) für physikalische, d) für physiologische Chemie — zu je drei Mitgliedern; jeder dieser drei Abteilungen soll mindestens ein außerhalb Berlins ansässiges Mitglied angehören.

§ 2. Der Redakteur ist dem Vorstande für den richtigen Abdruck der in die »Berichte« aufzunehmenden Abhandlungen verantwortlich. Er bringt die eingehenden Abhandlungen zum Abdruck, insofern er gegen ihre Aufnahme nicht Bedenken irgend welcher Art trägt; im letzteren Falle hat er über die fraglichen Aufsätze entweder so-

[1]) Dieser Termin muß um einen Tag zurück verschoben werden, falls einer der vier letzten, dem Erscheinungstage voraufgehenden Tage ein Feiertag ist. Ferner kann für das im September erscheinende Ferienheft, sowie für das zweite Dezemberheft der Abdruck nur gewährleistet werden, wenn die Korrekturen spätestens 11 Tage vor dem Erscheinungstage bei der Druckerei wieder eingehen.

gleich oder nach eventueller Verhandlung mit den Autoren (vergl. Geschäftsordnung der Redaktion der »Berichte« § 9) das Urteil der Publikationskommission einzuholen.

§ 3. Die Publikationskommission hat die Aufgabe:

a) Die Gediegenheit des wissenschaftlichen Inhalts der »Berichte« im allgemeinen zu überwachen und besonders darauf zu achten, daß bei zum Abdruck kommenden Diskussionen die Grenzen einer sachlichen Kritik nicht uberschritten werden,

b) die Zweckmäßigkeit der inneren und äußeren Ausstattung der »Berichte« im Auge zu behalten und eventuell behufs Verbesserung Anträge an den Vorstand zu richten,

c) die von dem Redakteur an sie gesandten Abhandlungen zu beurteilen und

d) Beschwerden zu prufen, welche uber die Redaktion bei dem Vorstande einlaufen, und dem letzteren darüber Bericht zu erstatten.

§ 4. Die Publikationskommission wählt aus ihrer Mitte im Anfang eines jeden Jahres einen Vorsitzenden. Er beruft unter Mitteilung der Tagesordnung die Mitglieder der Kommission zu Sitzungen und leitet die Verhandlungen.

§ 5. Die dem Urteil der Publikationskommission unterbreiteten Abhandlungen werden nebst den gutachtlichen Äußerungen von demjenigen Abteilungsmitgliede, welches sie zuletzt erhält, dem fur die Redaktion delegierten Mitglied des Vorstandes zugestellt. Dieser verfugt nach Maßgabe der von der Mehrheit der Abteilung geäußerten Ansicht den Abdruck, die Zurückweisung oder die Änderung der ihr vorgelegten Abhandlungen; fuhrt die Begutachtung durch eine Abteilung zu keinem klaren Ergebnis, so legt er das Manuskript noch einer zweiten Abteilung vor. Mit dem durch die Verfügungen der Kommission notwendig werdenden Briefwechsel mit den Autoren ist der Redakteur betraut. Der Redakteur ist ermächtigt, jede Diskussion mit den Autoren uber die Gründe, welche die Kommission zur Zuruckweisung einer Abhandlung bestimmt haben, abzulehnen.

Die Publikationskommission hat fur die Erledigung der ihr überwiesenen Manuskripte einen Spielraum von vier Wochen.

Auszug aus 93. Die Elferkommission hat, nachdem sie am 7. Mai und 15. Oktober Beratungen abgehalten hat, den Vorstand ersucht, auf den 28. oder 29. Dezember 1910 eine außerordentliche Generalversammlung (vergl. Ber. 43, 980 [1910]) einzuberufen.

Der Vorstand beschließt in diesem Sinne.

95. Die Elferkommission hat in ihrer Sitzung vom 7. Mai d. J. den Vorstand aufgefordert, die Werbung neuer Mitglieder energisch zu betreiben.

Der Vorstand beschließt, daß, nachdem durch Statutenänderung früheren Mitgliedern die Möglichkeit gegeben sein wird, wieder direkt als ordentliche Mitglieder der Gesellschaft beizutreten, an die in den letzten Jahren ausgetretenen Mitglieder eine Aufforderung zum Wiederanschluß an die Gesellschaft gerichtet werden soll. Ferner soll an die Vorsteher von Hochschul-Laboratorien und an die Direktionen von größeren Fabriken in regelmäßigen Zwischenräumen die Aufforderung gerichtet werden, jungere Kräfte der Gesellschaft zuzuführen, wobei der Aufforderung eine geeignete Einzeichnungsliste beigefügt werden soll.

Auszug aus 96. Der Vorstand beschließt, daß die Nekrologe in Zukunft nicht nur in den Schlußheften der »Berichte«, sondern geeignetenfalls auch in den übrigen Heften erscheinen sollen.

97. Die Elferkommission hat empfohlen, daß der Bibliotheks-katalog in Zukunft nicht mehr jährlich den »Berichten« beigegeben, vielmehr nur in längeren Zwischenräumen gedruckt werden soll.

Auf Antrag des Bibliothekars, Hrn. W. Marckwald, beschließt der Vorstand, daß vorläufig der jährliche Abdruck von Abteilung I des Katalogs (Periodisch erscheinende Schriften) unterbleiben soll. Dagegen sollen Abteilung II und III wie bisher jährlich gedruckt und, fortlaufend paginiert. den »Berichten« zugefugt werden.

Der Vorsitzende: O. Wallach.

Der Schriftfuhrer: A. Bannow.

Mitteilungen.

446. H. J. H. Fenton: Notiz über das ω-Oxy-*symm.*-methylfurfurol.

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Unter Bezugnahme auf die Abhandlung von E. Erdmann[1]): »Über ω-Oxy-*symm.*-methyl-furfurol« möchte ich darauf hinweisen, daß die genannte Verbindung (als Öl) zuerst von Fenton und Gostling[2]) aus dem Bromderivat durch Umsetzung mit wäßrig-

[1]) Diese Berichte **43**, 2391 [1910].

[2]) Fenton und Gostling, Journ. Chem. Soc. **75**, 430 [1899].

alkoholischer Silbernitratlösung und auch bei der Einwirkung von Wasser und Bariumcarbonat gewonnen worden ist. Ihre Konstitution wurde erschlossen: 1. aus der großen Reaktionsfähigkeit der entsprechenden Halogenderivate, 2. aus ihrer Oxydierbarkeit zu ω-Oxybrenzschleimsäure (Schmp. 163°) und 3. aus der Oxydation des analogen Chlorderivats zu Dehydro-schleimsäure[1]).

Die von Dull erhaltene und von Kiermayer[2]) dann näher untersuchte Substanz, die sich bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Inulin u. dergl. unter Druck bildet, wurde von den genannten Autoren für die β-Oxyverbindung angesehen und für die aus ihr erhältliche Oxybrenzschleimsäure der Schmp. 148° angegeben.

Die beiden Stoffe wurden deshalb zunächst für von einander verschieden gehalten, zumal das Phenylhydrazon aus der von Fenton und Gostling gewonnenen Verbindung flüssig zu sein schien. Später stellte sich jedoch heraus, daß dieses Phenylhydrazon krystallisierbar ist und in seinem Schmelzpunkt mit dem aus der Düllschen Substanz darstellbaren Derivat übereinstimmt. Tatsächlich schienen dann auch die beiden Oxy-methyl-furfurole in jeder Hinsicht mit einander übereinzustimmen mit alleiniger Ausnahme des Schmelzpunktes der entsprechenden Oxy-brenzschleimsäuren. Aber auch dieser Unterschied besteht jetzt nicht mehr, da van Ekenstein und Blanksma[3]) nachgewiesen haben, daß die aus der Düllschen Verbindung dargestellte Säure nach sorgfältiger Reinigung erst bei 165° schmilzt, also mit der ω-Verbindung identisch ist.

447. Arnold Hildesheimer: Über einige Derivate der α-Amino-n-buttersäure.

(Eingegangen am 11. Oktober 1910.)

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

Auf Veranlassung des Hrn. Geh.-Rat Gabriel habe ich das Phthalylderivat der α-Amino-n-buttersäure bereitet, um es nach zwei Richtungen hin zu untersuchen.

Erstens sollte diese Phthalylverbindung nach dem von Gabriel angegebenen Verfahren gemäß dem Schema:

$$C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).COOH \longrightarrow C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).CO.Cl$$
$$\longrightarrow C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).CO.C_6H_5 \longrightarrow H_2N.CH(C_2H_5).CO.C_6H_5 \text{ (I)}$$

[1]) Fenton, Robinson, Journ. Chem. Soc. 95, 1338 [1909].
[2]) Chem.-Ztg. 19, 216, 1003 [1895].
[3]) Diese Berichte 43, 2361 [1910].

in das noch unbekannte α-Amino-n-butyrophenon (I) übergeführt und letzteres mit seinem niedrigeren Homologen dem α-Amino-propiophenon, $NH_2.CH(CH_3).CO.C_6H_5$, verglichen werden.

Zweitens wollte ich das Verhalten der α-Phthalimido-buttersäure gegen Brom und Phosphor prüfen, um zu sehen, ob sie gleich ihrem niedrigeren Homologen, dem α-Phthalyl-alanin, unter diesen Umständen Kohlensäure verliert und dabei ein mehrfach bromiertes Produkt liefert, in welchem dann die Stellung der Halogenatome zu ermitteln war.

Im Folgenden gebe ich eine kurze Übersicht über die erhaltenen Resultate, welche ausführlicher in meiner Dissertation (Berlin 1909) niedergelegt sind.

Das Ausgangsmaterial

α-Phthalimido-n-buttersäure, $C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).CO_2H$,

wurde aus dem zugehörigen Ester[1]), den man in einer Ausbeute von ca. 70 % gewinnt und zur Reinigung zweckmäßig im Vakuum destilliert, durch Verseifung mit Schwefelsäure wie folgt bereitet:

Man erwärmt 5 g Ester mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter häufigem Schütteln so lange auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr schäumt, d. h. etwa ³/₄ Stunden. Die dunkelbraune Lösung wird auf Eis gegossen, wobei die Säure als ein dickes Harz ausfällt. Sie wird in Äther aufgenommen, der ätherischen Schicht mit Natriumcarbonatlösung entzogen und aus der wäßrigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt, ausgeäthert und der Äther verdampft. Die zurückbleibende, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, bei 100° dünnflüssige Masse war anfangs, selbst nach der Destillation im Vakuum, nicht zur Krystallisation zu bringen (Ausbeute ca. 50 % der Theorie). Ein Versuch, durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen reinster α-Amino-buttersäure und Phthalsäureanhydrid krystallinische Phthalimido buttersäure zu erhalten, blieb ebenfalls resultatlos, und es sind daher fast sämtliche folgenden Versuche mit dieser harzigen Säure durchgeführt worden. Erst gegen Ende meiner Arbeit erstarrte eine Probe und konnte zum Anregen benutzt werden. Nach dem Umkrystallisieren aus geringen Mengen Benzol stellte die Säure nun ein körniges Produkt vom Schmp. 94—95° dar.

I. α-Amino-butyrophenon, $NH_2.CH(C_2H_5).CO.C_6H_5$.

Chlorierung der Säure. 10 g Phthalimido-buttersäure werden im Fraktionierkolben mit 9 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid versetzt. Die Masse erwärmt sich von selbst, wird dünnflüssig, und es

[1]) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 33, 994 [1900].

entweicht Salzsäure in Strömen. Ist die erste Reaktion beendet, so erwärmt man das Ganze noch ¼ Stunde auf dem Wasserbade, destilliert das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum bei 50° ab und verwandelt das zurückbleibende flüssige Phthalimido-buttersäurechlorid, $C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).CO.Cl$, in Phthalimido-butyrophenon, $C_8H_4O_2:N.CH(C_2H_5).CO.C_6H_5$, wie folgt.

10 g Säurechlorid werden in 25 ccm Benzol aufgenommen und mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Flüssigkeit, die sich tiefbraun färbt, läßt reichlich Salzsäure entweichen. Ist die erste Reaktion vorüber, so erwärmt man noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem völligen Erkalten wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt und das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgeblasen, wobei ein dickes, dunkelbraun gefärbtes Harz verbleibt. Durch Anreiben mit kaltem, gewöhnlichem Alkohol wird es krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus sehr wenig 90-proz. Alkohol erscheint das α-Phthalimido-butyrophenon in gelben, sechsseitigen Platten vom Schmp. 115°. Ausbeute 67 %. Aus viel Ligroin unter Zusatz von Tierkohle erscheint es rein weiß vom Schmp. 118°.

0.1522 g Sbst.: 0.4096 g CO_2, 0.0752 g H_2O.

$C_{18}H_{15}O_3N$. Ber. C 73.72, H 5.12.

Gef. » 73.40, » 5.53.

Die *hydrolytische Abspaltung der Phthalsäure* aus dem Phthalimido-butyrophenon wird in der mehrfach beschriebenen Weise[1]) bewerkstelligt.

Die dabei schließlich erhaltene salzsaure Lösung wird durch Eis gekühlt, von der Phthalsäure abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei neben geringen Mengen Phthalsäure das salzsaure α-Amino-butyrophenon, $NH_2.CH(C_2H_5).CO.C_6H_5 + HCl$, als weiße Masse zurückbleibt. Nach dem Umkrystallisieren aus der 2—3-fachen Menge absoluten Alkohols bildet der Körper zu Drusen vereinigte Stäbchen, die bei etwa 170° sintern und bei 178° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute etwa 50 %. Aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich mit absolutem Äther noch ein ziemlich erheblicher Teil weniger reinen Materials ausfällen.

0.1457 g Sbst.: 0.1129 g AgCl.

$C_{10}H_{14}ONCl$. Ber. Cl 17.80. Gef. Cl 18.04.

Die Base liefert ein in Wasser schwer lösliches Pikrat, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, über 160° sintert und bei 174° schmilzt.

Das sternförmig krystallisierende Chloroplatinat, $(C_{10}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, schmilzt unter Aufschäumen und Zersetzung zwischen 190° und 200°.

[1]) s. S. Gabriel, diese Berichte 41, 249 und 517 (Fußnote) [1908].

0.3831 g Sbst.: 0.1017 g Pt.

$C_{20}H_{28}O_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.49. Gef. Pt 26.55.

Verhalten des Amino-butyrophenons.

a) Kondensation zu einem Dihydropyrazin und dessen Aufspaltung.

In einem Kölbchen von etwa 100 ccm löst man 5 g Amino-butyrophenon-Chlorhydrat in 20 ccm abgekochtem Wasser auf, versetzt mit etwas mehr als 1 Molekül Ammoniak, füllt das Gefäß fast bis an den Rand mit abgekochtem Wasser, verkorkt gut und läßt über Nacht stehen. Der Zusatz von Ammoniak verwandelt die Flüssigkeit sofort in eine weiße Milch, die aber sehr bald anfängt, sich gelb zu färben. und über Nacht zu einer gelben Masse erstarrt.

Das Produkt wird, um es vor Oxydation zu schützen, schnell abgesaugt. mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet. Zur Umwandlung in das Chlorhydrat wird es mit 5 ccm verdünnter Salzsäure übergossen, wodurch sich ein tiefrotes Harz bildet, das beim Reiben und ganz gelinden Erwärmen krystallinisch erstarrt. Nach schnellem Abfiltrieren und Trocknen auf Ton wird es in der etwa zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und diese Lösung bis zu einer beginnenden Trübung mit warmem absoluten Äther versetzt. Beim Erkalten in Eis scheidet sich ein Chlorhydrat in Form roter Krystallkörner ab. die bei 167—168° unter Schäumen schmelzen. Es ist das 2.5-Dihydro-2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-pyrazin-Chlorhydrat,

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5.C & & N - CH.C_2H_5 \\ C_2H_5.CH - N & = & C.C_6H_5,\ HCl. \end{array}$$

0.188 g Sbst.: 0.0816 g AgCl.

$C_{20}H_{23}N_2Cl$. Ber. Cl 10.85. Gef. Cl 10.73.

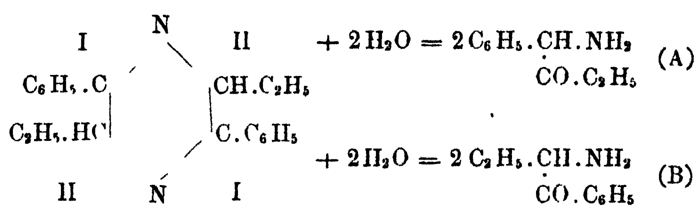
Oxydation der Hydrobase.

Die leichte Oxydierbarkeit der Dihydrobase und ihres salzsauren Salzes beruht auf der Neigung unter Wasserstoffverlust in ein Pyrazin überzugehen. Schon beim Aufbewahren der Base oder ihres salzsauren Salzes an der Luft tritt langsam unter Oxydation zum Pyrazin Entfärbung ein. Momentan erfolgt diese bei der Anwendung oxydierender Agenzien. Man verfährt folgendermaßen: Das rote Chlorhydrat wird in wenig Eisessig gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, wodurch ihre Farbe in ein helles Gelb umschlägt. Aus dieser Lösung fällt durch Wasser eine Base aus, die, aus wenig absoluten Alkohol umkrystallisiert, in teils länglichen, teils breiten, schief abgeschnittenen Plättchen vom

Schmp. 143—144° erscheint und aus dem bereits von Collet[1]) dargestellten 2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-pyrazin besteht; er gibt als Schmp. 140° an.

Hydrolyse der Dihydrobase.

2 g Diäthyl-diphenyl-dihydropyrazin-Chlorhydrat werden im Kölbchen mit Steigrohr in 20 ccm konzentrierter Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, während zum Schutze vor Oxydation ein Strom von Kohlensäure durch die dunkelrote Flüssigkeit streicht, die sich dabei allmählich hellgelb färbt. Die Salzsäure wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Wasser verdünnt, wodurch das etwa gebildete Diäthyldiphenylpyrazin ausfällt. Nach dem Abfiltrieren wird abermals im Vakuum bei 50° eingedampft und die halbfeste Masse durch Lösen in wenig absoluten Alkohol mit Zusatz von warmem Äther in eine weiße Krystallmasse verwandelt. So gereinigt, färbt sich der Körper oberhalb 130° und schmilzt bei 150° zu einer roten Flüssigkeit. Dieser Schmelzpunkt ändert sich auch nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und rauchender Salzsäure nur wenig. Da nun das Chlorhydrat des ursprünglichen Aminoketons (B), wie oben erwähnt, einen Schmelzpunkt von 178° zeigt, so vermutete ich, daß sich meine Dihydrobase analog der von Gabriel[2]) aus dem Aminopropiophenon dargestellten, im Sinne einer Linie II zu einem isomeren Aminoketon (A) aufgespalten hätte:



Dem widersprachen aber die Mischproben beider Körper, welche zwischen 150° und 178° schmolzen. Da nun andererseits bei allen Versuchen das aufgespaltene Chlorhydrat stets einen Schmelzpunkt von 150° zeigte, von einer zufälligen Verunreinigung also kaum die Rede sein kann, so bleibt die Vermutung übrig, daß zwar der Hauptanteil des Körpers im Sinne der Linie I gespalten wird, geringe Mengen aber sich nach Linie II hydrolysieren. Hierfür spricht auch die Beobachtung Gabriels, daß bei dem entsprechenden Diphenyl-dimethyl-dihydropyrazin (l. c.) beide Spaltungen gleichzeitig erfolgen, allerdings hauptsächlich die im Sinne II.

---

[1]) Beilstein IV, 1045. [2]) Diese Berichte **41**, 1151 [1908].

Das tatsächlich der Hauptanteil des Körpers zum ursprünglichen Amino-butyrophenon zurückgebildet wurde, zeigte sich schließlich beim Extrahieren des Körpers mit Aceton im Soxhlet-Apparat. Hierbei wurde das ursprüngliche Chlorhydrat in zu Drusen vereinigten Stäbchen vom Schmp. 176—177° gewonnen. Das vermutlich beigemengte isomere Chlorhydrat der Base $C_6H_5.CH(NH_2).CO.C_2H_5$ konnte ich nicht fassen.

b) Amido-butyrophenon-Chlorhydrat und Rhodankalium.

Eine Lösung von 10 g salzsaurem Amino-butyrophenon wurde mit 5 g Rhodankalium auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockne eingedampft.

Der rote Rückstand schießt aus verdünntem Alkohol in schneeweißen Nadeln an, die sich bei etwa 260° zu färben anfangen und bei 272° schmelzen.

0.1768 g Sbst.: 0.2003 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}N_2S$. Ber. S 15.69. Gef. S 15.56.

Sie sind $\alpha,\beta = \beta,\alpha$-Phenyl-äthyl-imidazol-mercaptan,

$$\begin{matrix} C_6H_5.\ddot{C}.NH \\ C_2H_5.C - N \end{matrix} \!>\! C.SH = \begin{matrix} C_6H_5.C - N \\ C_2H_5.\ddot{C}.NH \end{matrix} \!>\! C.SH^{1)}.$$

Die Oxydation führt wie üblich zum schwefelfreien Imidazol, d. i.

$\alpha,\beta=\beta,\alpha$-Äthyl-phenyl-imidazol, $C_{11}H_{12}N_2$.

Zu dem Ende erwärmt man den schwefelhaltigen Körper mit einem Überschuß 10-prozentiger Salpetersäure so lange, bis er unter Entwicklung nitroser Gase in Lösung gegangen ist; dann übersättigt man mit festem Natriumcarbonat, wobei die Base als ein Harz ausgeschieden wird, das sofort krystallinisch erstarrt. Aus einer großen Menge Wasser eventuell unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet sie Plättchen vom Schmp. 172°.

0.1514 g Sbst.: 0.4248 g CO_2, 0.0965 g H_2O.

$C_{11}H_{12}N_2$. Ber. C 76.74, H 6.98.

Gef. » 76.52, » 7.13.

II. α-Phtalimido-n-buttersäure gegen Brom und Phosphor.

5 g α-Phthalimido-buttersäure wurden mit 0.25 g rotem Phosphor innig gemengt und allmählich 4 ccm Brom eingetröpfelt. Ist die erste starke Reaktion vorüber, so wird das Ganze im Kölbchen mit Steigrohr so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht, was nach 2—3 Stunden der Fall ist. Kocht man

---

[1]) Vergl. hierzu diese Berichte **41**, 1929 [1908].

jetzt, wie Gabriel[1]) bei der entsprechenden Bromierung des Phthalylalanins angibt, das überschüssige Brom mit Wasser weg, so zersetzt sich das entstandene Produkt sofort unter Bildung von Phthalimid. Das Reaktionsprodukt wird daher zur Bindung des Überschusses an Brom unter Eiskühlung mit wäßriger schwefliger Säure durchgeschüttelt, die halbfeste Masse auf Ton getrocknet und mit wenig absolutem Alkohol gedeckt, wodurch sie krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig absolutem Alkohol erscheint der Körper in gut ausgebildeten Oktaedern vom Schmp. 147°; Ausbeute 3 g. Er ist ein Phthalimido-dibrom-propan und zwar, wie aus dem Späteren ersichtlich, von folgender Konstitution:

$$C_8H_4O_2:N.CHBr.CHBr.CH_3.$$

0.2016 g Sbst.: 0.2785 g CO_2, 0.0543 g H_2O. — 0.1434 g Sbst.: 4.9 ccm N (16°, 774 mm). — 0.2053 g Sbst.: 0.2212 g AgBr.

$C_{11}H_9O_2Br_2N$. Ber. C 38.04, H 2.59, N 4.03, Br 46.10.
Gef. » 37.68, » 3.01, » 4.04, » 45.85.

Spaltung des Bromkörpers.

Wie bereits oben erwähnt, wird er durch Kochen mit Wasser unter Bildung von Phthalimid zersetzt. Um den Verlauf der Spaltung zu studieren, habe ich ihn am Rückflußkühler mit der 30-fachen Menge Wassers so lange gekocht, bis er sich vollkommen auflöste (ca. 1 Stunde). Beim Erkalten schied sich Phthalimid ab, von dem abfiltriert wurde. Nach allen Analogien tritt diese Abspaltung von Phthalimid nur dann ein, wenn das α-Kohlenstoffatom, an welchem die Spaltung vor sich gegangen ist, mit mindestens einem Bromatom besetzt ist. Es sind also folgende drei Formeln zu berücksichtigen:

α,α-$C_8H_4O_2:N.CBr_2.CH_2.CH_3$ (I),
α,β-$C_8H_4O_2:N.CHBr.CHBr.CH_3$ (II),
α,γ-$C_8H_4O_2:N.CHBr.CH_2.CH_2Br$ (III),

Daß eine Verbindung der Formel I nicht vorliegen konnte, ergab sich aus Folgendem: Die Spaltung eines solchen Körpers müßte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_8H_4O_2:N.CBr_2.CH_2.CH_3 + 2H_2O = C_8H_4O_2:NH + C_2H_5.COOH + 2HBr.$$

Es hätte also in der entstandenen Lösung erstens Propionsäure und zweitens zwei Moleküle Bromwasserstoff vorhanden sein müssen. Beides traf nicht zu. Die Lösung zeigte vielmehr deutlich die Reaktion eines Aldehyds (Reduktion von Fehlingscher Lösung, Abscheidung eines Silberspiegels), und die Bestimmung der Bromwasserstoffsäure ergab die Anwesenheit von nur einem Molekül Bromwasserstoff.

[1]) Diese Berichte **41**, 247 [1908].

Ca. 1.5 g Bromkörper ergaben 0.38 g Bromwasserstoffsäure. Ber. 0.35 g (für ein Bromatom).

Formel I war also ausgeschlossen. Die Spaltung konnte mithin, je nachdem Formel II oder III zutraf, noch nach einer der beiden Gleichungen erfolgt sein:

$$\text{II. } C_8H_4O_2 : N.CHBr.CH.CHBr.CH_3 + H_2O$$
$$= C_8H_4O_2 : NH + CH_3.CHBr.CHO + HBr$$

oder

$$\text{III. } C_8H_4O_2 : N.CHBr.CH_2.CH_2Br + H_2O$$
$$= C_8H_4O_2 : NH + CH_2Br.CH_2.CHO + HBr,$$

d. h. es mußte eine Lösung von α-Brom-propionaldehyd oder von β-Brom-propionaldehyd vorliegen.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich den Aldehyd zunächst von der Bromwasserstoffsäure getrennt. Zu diesem Zwecke destillierte ich die Lösung (da der Aldehyd mit Wasserdämpfen leicht flüchtig war) so lange ab, wie die wäßrige Lösung des Aldehyds frei von Bromionen überging, was durch Fehlingsche Lösung bezw. Silbernitrat leicht nachweisbar war. Begann die Bromwasserstoffsäure bereits überzugehen, während gleichzeitig noch Teile des Aldehyds destillierten, so mußte der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt werden. Das bromwasserstofffreie Destillat zeigte am Kupferdraht noch deutlich Bromreaktion, ein Beweis, daß eine flüchtige organische Bromverbindung vorlag.

Das Destillat wurde nunmehr zur Eliminierung auch des zweiten Bromatomes mit Natriumacetat versetzt und von neuem destilliert, wobei es vollkommen bromfrei überging. Folgende Überlegung veranlaßte mich, auch diese Hydrolyse des zweiten Bromatomes vorzunehmen. In der nunmehr bromfreien Flüssigkeit war entweder α-Oxy-propionaldehyd $CH_3.CH(OH).CHO$ oder β-Oxy-propionaldehyd $CH_2(OH).CH_2.CHO$ zu erwarten. Diese beiden mußten mit Phenylhydrazin zu unterscheiden sein. Während nämlich der letztgenannte das β-Oxypropionaldehyd-phenylhydrazon liefern sollte, würde ersterer nach Art aller α-Oxyaldehyde ein Osazon liefern, und zwar das Brenztraubensäureosazon vom Schmp. 145°. Beide Vermutungen bestätigten sich nicht; trotzdem läßt sich die Einwirkung des Phenylhydrazins zur Aufklärung über die Konstitution des Körpers verwerten.

Das vollkommen bromfreie Destillat wurde mit 3 Mol. Phenylhydrazin[1]) (ber. auf angewandten Dibromkörper) versetzt, wodurch es sich bald milchig trübte; nach etwa ½-stündigem Stehen ward im Vakuum bei 50° abdestilliert. Die zurückgebliebenen

[1]) Diese Berichte **31**, 36 [1898].

gelben Krystalle wurden mit Äther aus dem Kolben herausgelöst und nach freiwilligem Verdampfen des Äthers aus Benzol umkrystallisiert. Der Körper erschien in durchsichtigen, vierseitigen Säulen, die an der Luft verwittern und dann bei 103° schmelzen. Er ist identisch mit dem von Pinkus[1]) dargestellten Acetol-phenylhydrazon, $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2(OH)$.

0.1626 g Sbst.: 0.3918 g CO_2, 0.1073 g H_2O.

$C_9H_{12}ON_2$. Ber. C 65.85, H 7.32.
Gef. » 65.72, » 7.38.

Eine Darstellung des Acetols.

Zum Nachweise der Identiät des eben beschriebenen Hydrazons mit dem von Pinkus dargestellten Acetol-phenylhydrazon bereitete ich eine Lösung von Acetol nach einem neuen Verfahren: 2.5 g Aminoaceton-chlorhydrat wurden in 50 ccm Wasser gelost und die Lösung mit 2.3 g Kaliumnitrit versetzt. Man durfte annehmen, daß aus dem Amin der entsprechende Alkohol, d. h. aus dem Aminoaceton das Acetol entstehen wurde nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_2.NH_2 + HNO_2 = H_2O + N_2 + CH_3.CO.CH_2.OH.$$

Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade angewärmt. Bei 45° ist die stärkste Stickstoffentwicklung wahrzunehmen. Hat sie nachgelassen, so wird die Reaktion auf dem Wasserbade zu Ende geführt und nun die Lösung so lange destilliert, wie das Destillat Fehlingsche Lösung reduziert. Die Flüssigkeit, die hierbei noch gelb übergeht, wird durch eine zweite Destillation vollkommen farblos. Das Destillat wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure ganz schwach angesäuert, mit Phenylhydrazin versetzt und nach $^1/_2$-stündigem Stehen ebenso behandelt, wie es weiter oben geschehen ist. Dabei ergab sich dasselbe Hydrazon vom Schmp. 103°.

Die Identität obiger beider Körper spricht dafür, daß die durch Hydrolyse des Bromkörpers gewonnene Lösung des Aldehyds ursprünglich den α-Oxy-propionaldehyd enthält. Denn der β-Oxy-propionaldehyd, $CH_2(OH).CH_2.COH$, den Nef[2]) und Wohl[3]) dargestellt haben, ist zwar unbeständig, aber keiner der beiden Autoren erwähnt, daß bei seiner Zersetzung Acetol entsteht. Andererseits hat bereits Nef[4]) darauf hingewiesen, daß α-Oxy-propionaldehyd mit großer Leichtigkeit in Acetol übergeht, so daß die Bildung des Acetol-phenylhydrazons statt des α-Oxypropionaldehyd-phenyl-

---

[1]) Diese Berichte **31**, 36 [1898].
[2]) Ann d. Chem. **335**, 219. [3]) Diese Berichte **41**, 3604 [1908].
[4]) Ann. d. Chem. **335**, 247.

hydrazons nicht verwunderlich war. Daß aber in meiner Lösung ursprünglich der Oxy-propionaldehyd und nicht von Anfang an das Acetol vorgelegen hat, erhellt aus Folgendem:

Wäre das Acetol das direkte Produkt der Hydrolyse des Bromkörpers, so müßte man diesem die Konstitution $C_8H_4O_2$:N.CH_2.CBr_2.CH_3 zuschreiben. Dies ist aber nach der beobachteten Aufspaltung höchst unwahrscheinlich. Denn eine solche Bromverbindung hätte nach allen Analogien bei der Hydrolyse mit Wasser Phthalimido-aceton und 2 Moleküle, nicht bloß 1 Molekül Bromwasserstoff ergeben.

Dem ursprünglichen Bromkörper ist daher mit größter Wahrscheinlichkeit die Formel des Phthalimido-α,β-dibrom propans $C_8H_4O_2$: N.CHBr.CHBr.CH_3 zuzuschreiben.

Oxydation des Oxy-propionaldehyds.

Wie oben bereits erwähnt, ergab die Lösung des α-Oxy-propionaldehyds mit Phenylhydrazin das Hydrazon des Acetols. Es war daher zu untersuchen, ob diese Umlagerung, die, wie schon mehrfach erwähnt, bei dem freien Aldehyd mit größter Leichtigkeit vor sich geht, auch in einer so verdünnten Lösung freiwillig oder erst unter der Einwirkung des Phenylhydrazins erfolgt. Man sollte meinen, daß diese Frage durch die Oxydation der ursprünglichen wäßrigen Lösung mit Silberoxyd zu entscheiden wäre; denn wenn in der Lösung noch α-Oxy-propionaldehyd vorlag, so könnte dieser bei der Oxydation in die entsprechende Oxysäure CH_3.CH(OH).COOH, d. h. in Milchsäure, übergehen; war dagegen bereits Acetol vorhanden, so müßten bei der Oxydation Essigsäure und Ameisensäure resultieren. Leider ist die Frage auf diesem Wege nicht mit Sicherheit zu entscheiden, denn, wie Nef[1]) konstatiert hat, wird auch die Milchsäure bei der Oxydation mit Silberoxyd gespalten.

In der Tat habe ich denn auch beim andauernden Kochen der fraglichen Bildung von Silberoxyd einerseits metallisches Silber, d. i. das Zersetzungsprodukt des Silberformiats, andererseits Silberacetat erhalten.

Zu demselben Ergebnis führte die gleiche Behandlung einer Lösung des Acetols, die nach dem oben beschriebenen Verfahren aus Aminoaceton bereitet worden war.

[1]) Ann. d. Chem. 335, 276.

448. Julius Schmidlin und Rudolf Lang: Beiträge zur Theorie organischer Reaktionen: Molekülverbindungen als erste Reaktionsstufe bei Kondensationen. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Unsere Vorstellungen vom Mechanismus der synthetischen Reaktionen sind immer noch nicht genügend gefestigt und die daraus abgeleiteten Erklärungen ermangeln genügender Tiefe. Kekulé hat schon 1858[1]) diesen Vorwurf gegen das durch Gerhardts Theorie eingeführte Schema der doppelten Umsetzung erhoben, das allzu leicht zur Vorstellung führt, als existierten die Radikale während des Austausches wirklich in freiem Zustand. Dessenungeachtet hat J. U. Nef[2]) in seinen Arbeiten, aus den Gerhardtschen Doppelzersetzungsgleichungen die äußersten Konsequenzen gezogen und grundsätzlich fast überall den Reaktionen vorausgehende Dissoziationsvorgänge angenommen. Diese Theorie blieb nicht ohne starken Widerspruch. Emil Fischer[3]) hielt sie für unvereinbar mit den bei der Waldenschen Umkehrung auftretenden Erscheinungen; auch Michael[4]) lehnt sie entschieden ab.

Die Additionstheorie in Kekulés Auffassung, der auch van't Hoff[5]) Ausdruck gegeben hat, erfordert im Gegensatz zur Dissoziationstheorie von Nef, daß zwei verschiedene reaktionsfähige Moleküle sich mittels der verbliebenen Affinität anziehen und an einander lagern, worauf erst die Auslösung der reaktiven Gruppen erfolgt, so daß das Ganze jetzt nach anderer Richtung wieder zerfällt.

Dieses Prinzip hat sich rasch Geltung verschafft, denn wo immer auch bei doppelten Umsetzungen aus vorhandenen Doppelbindungen auf Additionsvorgänge geschlossen werden konnte, hat man diese ersten Reaktionsstufen auch experimentell verfolgt. Die Entdeckung des Aldols durch Wurtz[6]), die Erklärung der Bildung des Acet-

[1]) Ann. d. Chem. **106**, 129 [1858]; auch Ostwalds Klassiker Nr. 145: Aug. Kekulé.

[2]) Ann. d. Chem. **270**, 268 [1892]; **280**, 291 [1894]; **287**, 265 [1895]; **298**, 202 [1897]; **308**, 264 [1899]; **309**, 126 [1899]; **310**, 316 [1899]; **318**, 137 [1901]

[3]) Diese Berichte **40**, 496 [1907].

[4]) Journ. für prakt. Chem. [2] **60**, 471 [1899].

[5]) Ansichten über organische Chemie I, 225, 244.

[6]) Compt. rend. **74**, 1361 [1872].

essigesters durch Claisen[1]) und die Anwendung der Additionstheorie von Michael[2]) sind nur einige wenige Beispiele des praktischen Erfolges dieser Theorie.

Die Valenzlehre war für die vorauszusehenden Entdeckungen der Impuls; sie mochte aber andererseits daran die Schuld tragen, daß man von einer Einbeziehung der Molekülverbindungen in chemische Reaktionen bisher fast gänzlich abgesehen hat. Für die Erscheinungen der Katalyse hat dagegen Bredig[3]) die alte Theorie der intermediären Zwischenverbindungen von Katalysator und Substrat neuerdings befürwortet. Auch hier dürften weniger von der Valenzlehre vorauszusehende Körper, sondern vielmehr lockere Molekularverbindungen eine Rolle spielen.

Bestimmte Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Additionsvermögen lassen sich beim Triphenylmethyl und seinen Derivaten deutlich erkennen. Auch die besondere Neigung des sehr reaktionsfähigen[4]) Nitroso-dimethylanilins zur Bildung einer großen Zahl von Molekülverbindungen ist schon Schraube[5]) besonders aufgefallen.

Das Studium der organischen Molekülverbindungen ist in neuerer Zeit stark in Aufnahme gekommen, besonders durch die thermische Analyse, die an Hand von Schmelzdiagrammen eine sehr exakte Darstellung des Existenzgebietes der verschiedenen Molekülverbindungen gibt; seit wenigen Jahren ist die Kenntnis der Molekülverbindungen durch diese Methode stark gefördert worden[6]). Es wurden bisher zumeist solche binären Systeme gewählt, die infolge ihres stark positiven und negativen Charakters, wie er zum Beispiel zwischen Phe-

[1]) Diese Berichte **21**, 1154 [1888].

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] **37**, 479 [1888]; **60**, 409 [1899]; **68**, 487 [1903].

[3]) Diese Berichte **41**, 754 [1908].

[4]) Monatshefte für Chemie **27**, 125 [1906].

[5]) Diese Berichte **8**, 617 [1875].

[6]) Miolati, Ztschr. für phys. Chem. **9**, 649 [1892]; Dahms, Wied. Ann. Phys. **54**, 486 [1895]; Crompton und Whiteley, Journ. Chem. Soc. **67**, 327 [1895]; Roloff, Ztschr. für phys. Chem. **17**, 325 [1895]; Paternò und Ampolla, Gazz. chim. Ital. **27**. 481 [1897]; Kuriloff, Ztschr. für phys. Chem. **23**, 547, 643 [1897]; Roozeboom, Ztschr. für phys. Chem. **28**, 289 [1899]; Adriani, Ztschr. für phys. Chem. **33**, 462 [1900]; van de Stadt, Ztschr. für phys. Chem. **41**, 353 [1902]; Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 67; Philip, Journ. Chem. Soc. **83**, 814 [1903]; Philip und Smith, Journ. Chem. Soc. **87**, 1735 [1905]; Kremann, Monatshefte für Chemie **25**, 1215 [1904]; **26**, 146 [1905]; **27**, 98, 127, 627 [1906]; **28**, 7, 831, 893, 919, 1125 [1907]; **29**, 863, 891 [1908]; **31**, 201 [1910].

nolen und Aminen zur Geltung kommt, die Existenz von Molekülverbindungen voraussehen lassen.

Wir haben nun für unsere Untersuchungen besonders leicht kondensationsfähige, binäre Systeme ausgewählt, die beim Mischen mit einem Kondensationsmittel, ohne daß Wärmezufuhr nötig wäre, leicht und rasch Wasser abspalten.

Das System Phenol-Aceton bildet eine Molekülverbindung, die sich dem Aldol vergleichen läßt, nur mit dem Unterschied, daß hier nicht eine Valenzverbindung, sondern eine Molekülverbindung die Rolle der ersten Reaktionsstufe übernimmt.

Zwei Moleküle Phenol treten mit einem Molekül Aceton zusammen zu der in langen Nadeln krystallisierenden Molekülverbindung. Beim Auflösen von 95 g Phenol in 35 g Aceton in einem Erlenmeyer-Kolben tritt zuerst klare Lösung ein, worauf die Ausscheidung eines Teils der bei 15° schmelzenden Molekülverbindung stattfindet. Durch Aufnahme des Schmelzdiagrammes [1]) wurde festgestellt, daß nur eine einzige Molekülverbindung zwischen Phenol und Aceton existiert, die dem oben erwähnten Verhältnis von zwei Molekülen Phenol zu einem Molekül Aceton entspricht.

Derartige Molekülverbindungen existieren, wie aus den Untersuchungen Kremanns [2]) hervorgeht, auch noch im geschmolzenen Zustande und der Grad der Dissoziation läßt sich aus dem Grad der Abflachung des Maximums der Gefrierkurve ablesen. Das kräftig entwickelte Maximum im Schmelzdiagramm Phenol-Aceton läßt auf ziemlich große Stabilität der Molekülverbindung schließen, so daß beim Vermischen eines Gemenges von Phenol und Aceton mit Schwefelsäure eine unmittelbare Einwirkung des Kondensationsmittels auf die Molekülverbindung erfolgt. Nur so läßt es sich erklären, daß die Kondensation von Phenol und Aceton unter strengster Wahrung des der Molekülverbindung eigenen stöchiometrischen Verhältnisses stattfindet. Das Kondensationsprodukt Bis-oxy-phenyl-2,2-propan entsteht demnach aus zwei Molekülen Phenol und einem Molekül Aceton, unter Einbeziehung der Molekülverbindung in die Reaktionsgleichung auf folgende Weise:

$$CH_3.CO.CH_3 + 2C_6H_5.OH = (CH_3.CO.CH_3), 2(C_6H_5.OH)$$
$$(CH_3.CO.CH_3), 2(C_6H_5.OH) = (CH_3)_2C(C_6H_4.OH)_2 + H_2O.$$

Wir hatten bereits eine Anzahl von binären Systemen in der vorbezeichneten Richtung untersucht, als ganz kürzlich eine Arbeit

---

[1]) Siehe Figur 1 im experimentellen Teil.

[2]) Monatshefte für Chemie **25**, 1215 [1904].

von Ph.-A. Guye und Wrocynski[1]) erschien, in welcher auf Grund der gleichen Überlegungen ebenfalls der Versuch gemacht wird, Beziehungen zwischen Reaktionsfähigkeit und Additionsvermögen aufzuzeigen. Guye und Wrocynski haben indessen das Problem von einer anderen Seite angefaßt; sie untersuchten ausschließlich solche binären Systeme, welche fähig sind, ohne Kondensationsmittel beim bloßen Erhitzen mit einander zu reagieren. So addiert sich Brom an Äthylbromid und bildet bei tiefen Temperaturen die Verbindung $2C_2H_5Br, Br_2$, welche beim Erwärmen Bromwasserstoff abspaltet. Monomethylanilin und Benzylchlorid verbinden sich bei sehr tiefen Temperaturen im Verhältnis 1:3, 1:2, 2:3 und 1:1, während bei Zimmertemperatur die Reaktion einsetzt. Anisol und Benzylchlorid reagieren dagegen nicht und bilden auch keine Molekülverbindungen. Anilin und Äthylacetat addieren sich im Verhältnis 2:1, 1:1 und 3:2; beim Erhitzen auf 100° tritt die Bildung von Äthylanilin ein. Von der Regel, daß Reaktionsfähigkeit bei höherer Temperatur das Auftreten von Molekülverbindungen bei tiefen Temperaturen erwarten läßt, macht indessen das System Pyridin-Jodmethyl eine Ausnahme, indem bei tiefer Temperatur keine Molekülverbindung auftritt.

Die von Guye und Wrocynski aufgenommenen Schmelzdiagramme weisen nur schwach ausgeprägte Maxima auf, die somit leicht dissoziierbaren Verbindungen entsprechen, so daß deren Existenzfähigkeit bei stark erhöhter Temperatur fraglich erscheint.

Guye diskutiert[2]) auch die vorauszusehenden Schwierigkeiten, die bei analogen Untersuchungen von binären Systemen unter dem Einfluß eines Kondensationsmittels eintreten, indem dann auch noch allfällige Molekülverbindungen zwischen dem Kondensationsmittel und den beiden Komponenten mitberücksichtigt werden müssen, so daß leicht eine allzu große Komplikation eintritt.

Nach unserem Dafürhalten sind es wohl nur diejenigen Fälle, bei denen Kondensationen äußerst leicht und glatt eintreten, die zum näheren Studium einladen. In diesen Fällen treten aber die möglichen Molekularverbindungen mit dem Kondensationsmittel stark in den Hintergrund. So sind beispielsweise die Molekülverbindungen des Acetons und des Phenols mit Schwefelsäure offenbar unbeständiger als das Phenol-Aceton. Das Kondensationsmittel dürfte sich hierbei nur

[1]) Journ. de chimie physique 8, 119, 189 [1910]. Ph.-A. Guye und Tsakalotos, Journ. de chimie physique 8, 340 [1910].

[2]) Journ. de chimie physique 8, 125 [1910].

intermediär an das Phenol-Aceton anlagern und sofort nach der Fixation des Reaktionswassers wieder vom Kondensationsprodukt loslösen.

Ganz anders verhalten sich dagegen Reaktionsgemische, deren Komponenten sich an das Kondensationsmittel addieren; da dürfte auch die durch das Überwiegen der Molekülverbindung bedingte glatte und leichte Kondensationsfähigkeit ausbleiben. Während noch Resorcin und Aceton sich unter dem Einfluß von Salzsäure äußerst rasch kondensieren, tritt das Hydrochinon unter denselben Bedingungen nur sehr langsam mit dem Aceton in Reaktion, weil neben der Verbindung Hydrochinon-Aceton noch eine fast gleich beständige, bisher noch unbekannte Molekülverbindung von Salzsäure mit Hydrochinon existiert. In diesem Falle findet zwischen dem nach langandauernder Einwirkung in geringer Ausbeute erhaltenen Kondensationsprodukt keine stöchiometrische Übereinstimmung mit Hydrochinon-Aceton statt.

Die Auswahl der zu diesen Studien verwertbaren Reaktionen unterliegt somit einer gewissen Beschränkung; sie betrifft nur Systeme, die möglichst rasch und glatt reagieren. Die Reaktionstemperatur soll möglichst nahe dem Existenzbereich der entsprechenden Molekülverbindung liegen, denn nur unter diesen Umständen darf man stöchiometrische Übereinstimmung erwarten. Nur bei Systemen, die auf Zusatz eines Kondensationsmittels reagieren, dürfte somit die neue Methode der Untersuchung für die Forschung von greifbarem Nutzen sein, weil hier allein auch die quantitativen Verhältnisse untersucht werden können.

Interessante neue Aufschlüsse hat uns bereits auch das System Resorcin-Aceton geliefert. Die aus dem Schmelzdiagramm abgelesene Molekülverbindung stimmte stöchiometrisch absolut nicht mit dem von Causse[1]) seinerzeit beschriebenen Kondensationsprodukt überein. Causse hat aus Analogiegründen angenommen, daß, wie beim Phenol, auch beim Resorcin zwei Moleküle sich mit einem Molekül Aceton kondensieren, während in Wirklichkeit die Kondensation, entsprechend der von der Molekülverbindung vorgezeichneten Bahn, zwischen einem Molekül Resorcin und zwei Molekülen Aceton stattfindet. Dieses Resultat ist schon ersichtlich aus den für die Formulierung von Causse von uns zu hoch gefundenen Ausbeuten, bezogen auf Resorcin, und aus den total abweichenden Analysenergebnissen.

Das Brenzcatechin verbindet sich gleich dem Hydrochinon mit nur einem Molekül Aceton. Das Maximum liegt hier in der punktiert gezeichneten Verlängerung der Schmelzkurve. Die Verbindung

---

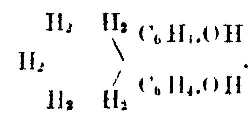
[1]) Bull. soc. chim [3] 7, 564 [1892].

Brenzcatechin-Aceton ist also schon beim Schmelzpunkt stark dissoziiert. Dementsprechend kondensiert sich dieses System im Gegensatz zum Resorcin-Aceton nur sehr schwer, so daß die bei langer Einwirkung erhaltenen spärlichen Mengen von Kondensationsprodukt gleich dem aus Hydrochinon-Aceton erhaltenen keine stöchiometrische Übereinstimmung mit den entsprechenden Molekülverbindungen zeigen.

Die stark abgestufte Verbindungsfähigkeit der drei isomeren zweiwertigen Phenole steht in Übereinstimmung mit dem von Kremann[1]) bei den Nitrophenolen beobachteten Verhalten. Nur *m*-Nitrophenol verbindet sich mit Anilin, die *o*- und *p*-Verbindung tun dies nicht. Ebenso vermag Resorcin zwei Moleküle Aceton zu binden, während Hydrochinon und Brenzcatechin nur ein Molekül Aceton aufnehmen.

Die von uns beobachtete Verbindung von einem Molekül Pyrogallol mit drei Molekülen Aceton entsprach unsern Erwartungen nicht, indem trotz großer Kondensationsfähigkeit das Reaktionsprodukt im stöchiometrischen Verhältnis keine Übereinstimmung zeigte. Allerdings scheint die Reaktion wenig glatt verlaufen zu sein und bietet deswegen auch kein gutes Beispiel zur Prüfung quantitativer Beziehungen.

Ziemlich glatt und leicht erfolgt dagegen die von uns aufgefundene Kondensation von Cyclohexanon mit Phenol, die zur Bildung von Bis-oxyphenyl-1.1-cyclohexan führt:



Das für das System Phenol-Cyclohexanon aufgenommene Schmelzdiagramm ergibt jedoch für die einzige existirende Verbindung das vom Kondensationsprodukt abweichende Verhältnis von einem Molekül Cyclohexanon auf ein Molekül Phenol.

Dieses Beispiel zeigt offenbar kompliziertere Reaktionsverhältnisse, die sich wahrscheinlich dadurch erklären lassen, daß zunächst intermediär ein der Molekülverbindung entsprechendes Kondensationsprodukt aus einem Molekül Phenol mit einem Molekül Cyclohexanon auftritt. Es könnte die bei dieser Kondensation auftretende eigenartige, tiefrote Färbung, die von St. Dorogi[2]) zuerst beobachtet wurde,

[1]) Monatsh. f. Chem. **28**, 11 [1907].

[2]) St. Dorogi beobachtete beim Erwärmen eines Gemisches von Cyclohexanol, Cyclohexanon, Phenol und Schwefelsäure diese intensive Rotfärbung (Privatmitteilung von St. Dorogi aus dessen Diplomarbeit).

vielleicht von einem derartigen chinoiden Körper herrühren. Dieser Zwischenkörper würde dann nochmals eine neue Molekülverbindung eingehen, die sich nun zum farblosen Bis-oxyphenyl-cyclohexan kondensieren läßt. Eine derartige Häufung von Kondensationsreaktionen ist denkbar und diese Erscheinung muß die Beziehungen zwischen Molekülverbindung und Kondensationsprodukt dahin modifizieren, daß das stöchiometrische Verhältnis der Molekülverbindung nur mit dem in erster Phase entstehenden Kondensationsprodukt in Übereinstimmung stehen kann.

Sechs kondensationsfähige Systeme, nämlich: Phenol-Aceton, Resorcin-Aceton, Hydrochinon-Aceton, Brenzcatechin-Aceton, Pyrogallol-Aceton und Phenol-Cyclohexanon lieferten sämtlich je eine einzige Molekülverbindung, die außerdem in den Fällen, wo besonders leichte und glatte Kondensation erfolgt, stöchiometrische Übereinstimmung mit dem Kondensationsprodukt aufweisen.

Dieses Resultat veranlaßt uns, diese Untersuchung der Molekülverbindungen auch auf andere leicht kondensierbare Systeme auszudehnen. Es wäre jedoch verfehlt, wollte man die nachgewiesene Abhängigkeit des Kondensationsproduktes von der Molekülverbindung umkehren und etwa bei beliebigen Molekülverbindungen auch leichte Kondensationsfähigkeit voraussetzen.

Experimenteller Teil.

1. System Phenol-Aceton.

Molekülverbindung: $2(C_6H_5.OH), CH_3.CO.CH_3$.

Beim raschen Lösen von 94 g trocknem pulverisiertem Phenol in 35 g Aceton scheidet sich, ohne daß man zu kühlen braucht, nach wenigen Augenblicken aus der zuerst entstandenen klaren Lösung das Phenol-Aceton in langen Nadeln vom Schmp. +15° ab, die im Kälteraum abfiltriert und auf Ton abgesaugt werden. 13.8829 g Phenol-Aceton wurden nach drei Tagen im Vakuum annähernd konstant und verloren 3.7158 g Aceton.

Ber. Aceton 23.6. Gef. Aceton 26.6.

Titration: 17.0259 g Phenol-Aceton gelöst in 1 l H_2O. Davon je 100 ccm titriert mit Trinitrobenzol als Indicator nach der Methode von Bader[1]). Verbraucht wurden 13.75, 13.78, 13.80, 13.79 ccm $^n/_1$-NaOH, im Mittel 13.79 ccm $^n/_1$-NaOH.

$(C_6H_5.OH)_2.CH_3.CO.CH_3$. Ber. Phenol 76.42. Gef. Phenol 76.10.

Schmelzdiagramm. Der Apparat bestand aus einem Reagensglas mit im Stopfen eingepaßten Quecksilber-Normalthermometer (Pentan-Thermometer bei tiefen Temperaturen) und Platinrührer. Die

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 58 [1892].

genau abgewogenen, im Reagensglas durch Erwärmen geschmolzenen Substanzmengen, ließ man in einem der jeweiligen Gefriertemperatur entsprechenden Bade langsam abkühlen, wobei durch Überschieben einer doppelten Glashülle über das Reagensglas die Abkühlung noch mehr verlangsamt wird. Nach dem Abkühlen bis wenige Grade unter den mutmaßlichen Gefrierpunkt rührt man kräftig, eventuell impft man, bis die Ausscheidung und damit das Ansteigen des Quecksilberfadens erfolgt. Man notiert das Maximum der Temperatur. Der Versuch wird darauf wiederholt, wobei man Sorge trägt, daß die Unterkühlung nur etwa einen Grad ausmacht. Das Temperaturmaximum variiert stark mit dem Grad der Unterkühlung, diese muß daher möglichst gering und bei allen Versuchen möglichst gleichmäßig sein. Bei demjenigen Teil mancher Schmelzkurven, wo bei langsam sich ändernder Zusammensetzung die Gefriertemperatur sehr stark variiert, läßt sich die geschilderte Methode der Unterkühlung nicht ohne große Fehler verwenden; man beobachtet dann am besten die Temperatur, bei der sich unter konstantem Rühren, während des Abkühlens, eine größere Menge Substanz auszuscheiden beginnt.

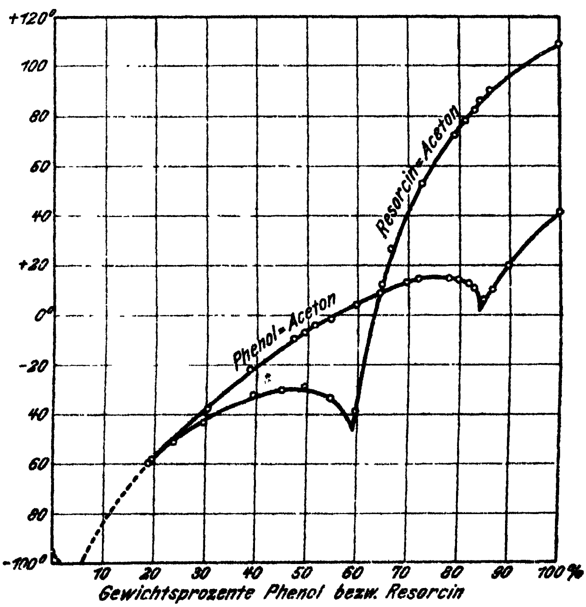


Fig. I.

Das die Verbindung anzeigende Maximum der Kurve fällt auf 14.8° und 76% Phenolgehalt.

$2 C_6H_5.OH, CH_3.CO.CH_3$. Ber. Phenol 76.4.

Kondensationsprodukt Bis-*p*-oxyphenyl-2.2-propan, $(CH_3)_2C(C_6H_4.OH)_2$.

Es wurde von Dianin[1]) mittels Eisessig und Salzsäure durch vieltägiges Stehenlassen bei 40—50°, oder durch zweitägiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 80—90° dargestellt. Zincke und Grüters[2]) lassen während zwei bis drei Tagen bei 30—40° konzentrierte Salzsäure auf das Gemisch von Phenol und Aceton einwirken und erhalten 46.9% der auf das Phenol berechneten Ausbeute.

Am raschesten vollzieht sich die Kondensation nach unseren Versuchen mittels Schwefelsäure. In ein Gemisch von 94 g Phenol und 35 g Aceton werden unter Kühlung 100 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Nach halbstündigem Stehen erfolgt Verdünnung mit Eis und Wasser, wobei sich das Reaktionsprodukt in weißen Flocken abscheidet. Trocknes Produkt = 68 g, entsprechend 58.5 % der auf das Phenol berechneten Ausbeute.

Die aus Benzol umkrystallisierte Verbindung enthält sehr fest gebundenes Krystallbenzol.

4.5960 g Benzolverbindung verloren im Exsiccator 0.3580 g Benzol, 0.8281 g dieser Substanz gaben beim Erhitzen im Vakuum bei 80° noch weitere 0.0102 g Benzol ab.

$3[(CH_3)_2C(C_6H_4.OH)_2] + C_6H_6$. Ber. Benzol 10.23. Gef. Benzol 9.02.

2. System Resorcin-Aceton.

Molekülverbindung: $C_6H_4(OH)_2$, $2(CH_3.CO.CH_3)$.

Bei der Aufnahme dieses Schmelzpunktdiagramms machte sich beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen im Äther-Kohlensäure-Gemisch ein Übelstand bemerkbar, der auch von Guye und Wrocynski als besonders lästig empfunden wurde. Es gelingt oft plötzlich nicht mehr, trotz aller Impfversuche, das Gemenge zur Krystallisation zu bringen; es bildet sich beim Abkühlen eine zähe, viskose Masse, die zu einer glasartigen Substanz erstarrt. Diese Erscheinung wurde bei allen unseren Versuchen nur durch die Luftfeuchtigkeit hervorgebracht, die sich in minimalen Mengen in dem gekühlten Rohre niederschlägt. Durch Verwendung einer neuen Füllung mit sorgfältig getrockneter Substanz konnten wir diese Schwierigkeit in allen Fällen rasch beseitigen. Der Zutritt von geringen Feuchtigkeitsmengen dürfte auch bei den Versuchen von Guye und Wrocynski die Ursache des amorphen Erstarrens sein, insbesondere beim Arbeiten mit sehr kleinen Mengen.

[1]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **1**, 523—546, 601—611 [1891]; diese Berichte **25**, Ref. 334 [1892].

[2]) Ann. d. Chem. **343**, 75 [1905].

Das Resorcin-Aceton besitzt den Schmelzpunkt bei 28°, und dieses Maximum der Gefrierkurve entspricht einem Gehalt von 48% Resorcin.

$C_6H_4(OH_2), 2CH_3.CO.CH_3$. Ber. Resorcin 48.7.

Kondensationsprodukt: $C_{12}H_{14}O_2$.

Causse[1]) hat ein Kondensationsprodukt $C_{15}H_{16}O_4$ beschrieben und ihm folgende Formel zuerteilt $(CH_3)_2C(O.C_6H_4.OH)_2$. Wir haben diesen Körper nicht erhalten können, sondern konnten feststellen, daß sowohl das nach der Vorschrift von Causse mittels Salzsäure kondensierte Rohprodukt als auch das durch zweimaliges Umfällen mit Alkohol und Wasser gereinigte Produkt dieselben, von der Causseschen Analyse total verschiedenen Analysenresultate ergab.

Analyse von Causse: Gef. C 69.50, H 6.30.

Unsere Analysen des im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrockneten Rohproduktes ergaben:

0.3148 g Sbst.: 0.8604 g CO_2, 0.2033 g H_2O. — 0.1254 g Sbst.: 0.3430 g CO_2, 0.0824 g H_2O.

Gef. C 74.54, 74.59, H 7.17, 7.30.

Nach zweimaligem Reinigen durch Umfällen mit Wasser und Alkohol erhielten wir folgende Zahlen:

0.1813 g Sbst.: 0.4957 g CO_2, 0.1215 g H_2O. — 0.1714 g Sbst.: 0.4678 g CO_2, 0.1130 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 75.78, H 7.36.
Gef. » 74.56, 74.43, » 7.43, 7.33.

Causse erhielt seinen Körper in krystallisierter Form vom Schmp. 212°; wir erhielten nur amorphe Abscheidungen, die zwischen 230° und 240° schmolzen.

Die Gesamtmenge des Kondensationsproduktes besitzt jedenfalls eine ganz andere Zusammensetzung als wie Causse annimmt; sie entspricht nicht einem Körper, der aus 2 Molekülen Resorcin und einem Molekül Aceton entstanden ist, sondern nähert sich einem Produkt $C_{12}H_{14}O_2$, das nur aus einem Molekül Resorcin und zwei Molekülen Aceton durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entstanden sei kann, wie folgende Zusammenstellung beweist.

1 Aceton + 2 Resorcin $= C_{15}H_{18}O_5$	2 Aceton + 1 Resorcin $= C_{12}H_{18}O_4$
$- 1H_2O = C_{15}H_{16}O_4$: C 69.23, H 6.15.	$- 1H_2O = C_{12}H_{16}O_3$: C 69.23, H 7.69.
$- 2H_2O = C_{15}H_{14}O_3$: » 74.38, » 5.79.	$- 2H_2O = C_{12}H_{14}O_2$: » 75.78, » 7.36.
$- 3H_2O = C_{15}H_{12}O_2$: » 80.35, » 5.36.	$- 3H_2O = C_{12}H_{12}O$: » 83.72, » 6.91.

Gef. C 74.54, H 7.17; C 74.59, H 7.30; C 74.56, H 7.44; C 74.43, H 7.33.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 7, 564 [1892].

Die Zusammensetzung kommt der Formel $C_{19}H_{14}O_3$ am nächsten. Aus 20 g Resorcin wurden 35 g trocknes Kondensationsprodukt erhalten, während sich nach der Gleichung von Causse nur 23.6 g an Kondensationsprodukt berechnen. Nach dem Reaktionsschema im Verhältnis 2 Aceton zu 1 Resorcin berechnen sich dagegen 37.8 g theoretische Ausbeute.

3. System Brenzcatechin-Aceton.

Molekülverbindung: $C_6H_4(OH)_2$, $CH_3.CO.CH_3$.

Die Schmelzkurve verrät eine geringe Stabilität dieser Verbindung. Die rückwärtige Verlängerung des der Verbindung angehörenden Teils der Kurve ergibt den imaginären Schmelzpunkt von — 30°, bei dem bereits Zersetzung eintritt. Die zugehörige Zusammensetzung entspricht einem Brenzcatechin-Gehalt von 65%.

Für die Verbindung $C_6H_4(OH)_2$, $CH_3.CO.CH_3$. Ber. 65.5 Brenzcatechin.

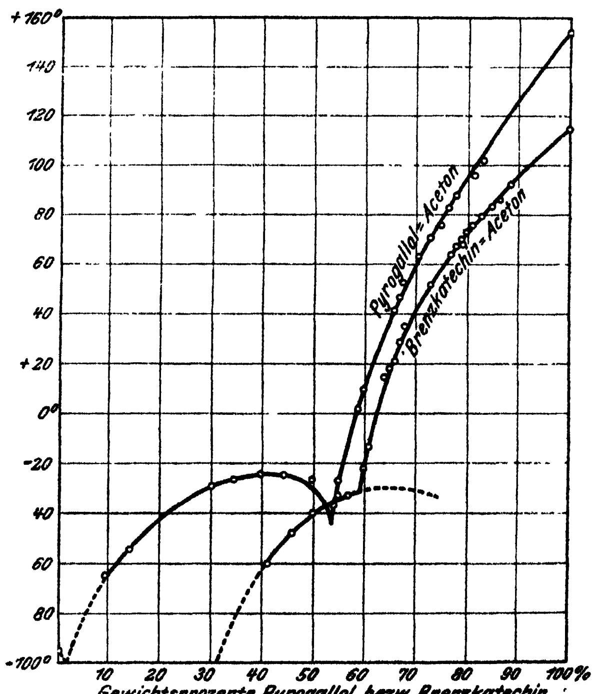


Fig. II.

Kondensationsprodukt: $C_{15}H_{14}O_4$.

25 g Brenzcatechin wurden in 50 g Aceton gelöst und mit 25 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Eine sichtbare Reaktion tritt nich

ein. Nach vierzehntägigem Stehen wurde die dunkelbraunrote Lösung erst mit Wasser und sodann mit Kalilauge ausgeschüttelt, worin sich das Reaktionsprodukt mit tief grüner Farbe löst. Durch Ausfällen mit Säure erhielt man 5.6 g stark aschehaltiges Rohprodukt, das beim Auskochen mit Wasser sich zum Teil löst. Die ungelöst bleibenden 2.6 g wurden aus viel kochendem Benzol in undeutlichen, tief grünen Krystallflöckchen erhalten, die bei 255° erweichten und gegen 270° unter Gasentwicklung schmolzen.

Dies in geringer Menge gewonnene, grün gefärbte Kondensationsprodukt entspricht in seiner Zusammensetzung dem Additionsprodukt nicht, wie wegen der schweren Kondensierbarkeit und der Unbeständigkeit der Molekülverbindung auch anzunehmen war.

0.0862 g Sbst.: 0.2202 g CO_2, 0.0388 g H_2O.

Gef. C 69.66, H 5.00.

4. System Hydrochinon-Aceton.

Molekülverbindung: $C_6H_4(OH)_2, CH_3.CO.CH_3$.

Während es beim Resorcin und Brenzcatechin leicht gelingt, rasch hinter einander die steigenden Schmelzpunkte bis gegen 90° hinauf bei nur geringem Verlust an Aceton zu beobachten, so steigen die Schmelzpunkte von Gemengen aus Hydrochinon und Aceton allzu rasch auf über 100°, so daß infolge der Verdampfung des Acetons weitere Beobachtungen unmöglich werden. Wir haben indessen mit Hilfe zugeschmolzener Röhrchen noch konstatieren können, daß der von Habermann[1]) beschriebenen Verbindung ein Maximum der Schmelzkurve entspricht.

Kondensationsprodukt.

50 g Hydrochinon wurden in 600 g Aceton gelöst, die Lösung wurde mit Salzsäuregas gesättigt. Nach mehrwöchigem Stehen wurden 18 g ausgeschiedener Substanz abfiltriert, die sich als eine an trockner Luft und auch im Vakuum beständige Salzsäure-Verbindung des Hydrochinons erwies. Die filtrierte Lösung ergab beim Aufarbeiten geringe Mengen eines unscharf gegen 250° schmelzenden gelblichen Produkts.

0.0988 g Sbst.: 0.2798 g CO_2, 0.0760 g H_2O.

Gef. C 77.24, H 8.55.

Auch hier zeigt sich keine Übereinstimmung mit der Molekülverbindung, da die Kondensation äußerst langsam vor sich geht und

[1]) Monatsh. f. Chem. 5, 329 [1884].

außerdem durch das Auftreten einer sehr stabilen Salzsäure-Verbindung des Hydrochinons gestört wird.

Verbindung des Hydrochinons mit Salzsäure:
$3\,C_6H_4(OH)_2, HCl$.

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Hydrochinon scheidet sich unter Erwärmung eine farblose, gut krystallisierte Chlorwasserstoff-Verbindung ab, die im Vakuum beständig ist, aber beim Erhitzen oder Lösen in Wasser sofort in Salzsäure und Hydrochinon zerfällt.

I. 1.0416 g Sbst.: 0.3975 g AgCl. — II. 0.1969 g Sbst.: 0.0723 g AgCl. — III. 0.1991 g Sbst.: 0.0739 g AgCl.

$3\,C_6H_4(OH)_2, HCl$. Ber. Cl 9.67. Gef. Cl 10.74, 9.08, 9.36.

Brenzcatechin sowohl als auch Resorcin geben mit Salzsäure keine Verbindungen.

5. System Pyrogallol-Aceton.

Molekülverbindung: $C_6H_3(OH)_3, 3(CH_3.CO.CH_3)$.

Das Schmelzdiagramm weist bei —24° ein einziges Maximum auf, das einem Gehalt von 41% Pyrogallol entspricht. Die Verbindung $C_6H_3(OH)_3, 2CH_3.CO.CH_3$ enthält 42.0% Pyrogallol. Auch hier trat die unangenehme Erscheinung amorphen Erstarrens sehr deutlich ein; sie konnte auch hier durch Verwendung von frischer getrockneter Substanz behoben werden. Es ist vorteilhaft, mit der nämlichen Substanzprobe nur einige wenige Gefrierpunkte zu bestimmen und dann wieder frische trockne Substanzproben zu verwenden, so daß sich die Kurve aus einigen übergreifenden Stücken zusammensetzt.

Kondensationsprodukt.

Die Kondensation erfolgt wie beim Resorcin sehr rasch. 50 g Pyrogallol werden in 100 g Aceton gelöst und mit 50 g konzentrierter Salzsäure unter Kühlung versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt bald zu einer festen Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurde. Ausbeute ca. 80 g. Ein Teil der Substanz wurde in viel heißem Benzol gelöst und in vier verschiedene, auf einander folgende Abscheidungen getrennt und nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz analysiert.

I. Abscheidung. 0.1859 g Sbst.: 0.4667 g CO_2, 0.1055 g H_2O. — 0.1638 g Sbst.: 0.4138 g CO_2, 0.0854 g H_2O. — II. Abscheidung. 0.1669 g Sbst.: 0.4185 g CO_2, 0.0975 g H_2O. — III. Abscheidung. 0.1618 g Sbst.: 0.4043 g CO_2, 0.0921 g H_2O. — IV. Abscheidung. 0.1478 g Sbst.: 0.3752 g CO_2, 0.0858 g H_2O.

Gef. C I. 68.47, 68.89, II. 68.39, III. 68.14, IV. 69.23.
» H » 6.30, 5.71, » 6.49, » 6.32, » 6.45.

Die Analyse zeigt hier keine Übereinstimmung dieses nicht einheitlichen Kondensationsproduktes mit der Molekülverbindung.

6. System Phenol-Cyclohexanon.

Molekülverbindung: $C_6H_5.OH, C_6H_8O$.

Markownikoff[1]) gab als Erstarrungspunkt des Cyclohexanons —45° an. Wir finden bei einem sorgfältig fraktionierten Präparat den Erstarrungspunkt bei —26°, bei —30° ist bereits die gesamte Flüssigkeitsmenge total erstarrt. Das Maximum der Molekülverbindung liegt bei —23° bei einem Prozentgehalt von 48 % Phenol. Für die Verbindung $C_6H_5.OH, C_6H_8O$ berechnet sich ein Prozentgehalt von 49 % Phenol.

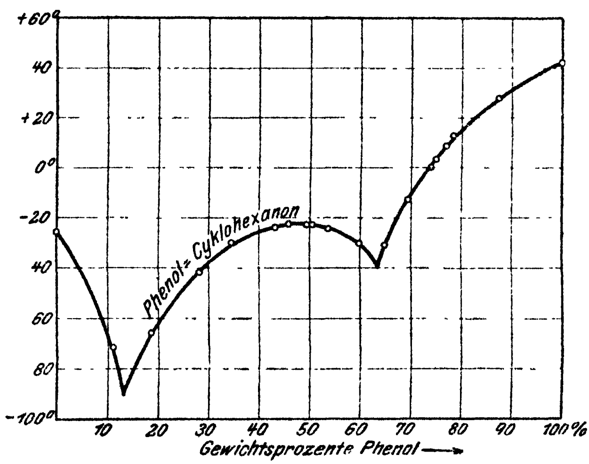
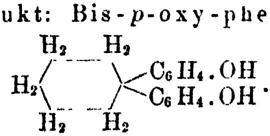


Fig. III

Kondensationsprodukt: Bis-*p*-oxy-phenyl-1.1-cyclohexan,



12 g Phenol werden mit 3.6 g Cyclohexanon und 3.7 g konzentrierter Schwefelsäure in einem Kölbchen vermischt und unter öfterem Durchschütteln über freier Flamme während 10—15 Minuten schwach erwärmt. Die Masse soll möglichst rasch nach dem Schwefelsäure-

[1]) Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 31, 356 [1899].

Zusatz erwärmt werden, wobei man aber den Inhalt des Kölbchens nur auf 50—70° bringt. Das Gemisch färbt sich hierbei tiefrot und erstarrt beim Abkühlen zu einem dicken Krystallbrei, der sofort gut mit Wasser ausgewaschen wird. Maximalausbeute 3.7 g, mittlere Ausbeute 2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Alkohol schmilzt die in farblosen rhombischen Tafeln krystallisierte Substanz bei 182° (korr. 186°). Die Krystalle enthalten Krystallalkohol, der erst im Vakuum bei 100° vollständig weggeht.

0.1727 g Sbst.: 0.5096 g CO_2, 0.1183 g H_2O. — 0.1828 g Sbst.: 0.5379 g CO_2, 0.1237 g H_2O. — 0.1893 g Sbst.: 0.5573 g CO_2, 0.1269 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$. Ber. C 80.55, H 7.52.

Gef. » 80.49, 80.25, 80.29, » 7.58, 7.49, 7.45.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, sehr schwer löslich dagegen in Petroläther und Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt beim schwachen Erwärmen intensive Rotfärbung ein. Die Substanz läßt sich jedoch durch Wasser nicht mehr unverändert abscheiden. Beim Stehenlassen des Gemisches von Cyclohexanon, Phenol und Schwefelsäure färbt es sich ebenfalls nach längerer Zeit tiefrot, aber man erhält selbst bei sehr langer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur kein Bis-*p*-oxyphenylcyclohexan.

Es ist möglich, daß der rote Körper eine Zwischenstufe der Kondensation anzeigt, die der Molokularverbindung zwischen Phenol und Cyclohexanol entsprechen könnte.

Kondensation von Cyclohexanon mit α-Naphthol.

Beim Erwärmen von 20 g Cyclohexanon mit 80 g α-Naphthol und 25 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad tritt ebenfalls eine intensiv dunkelrote Färbung auf. Nach oft wiederholtem längerem Auskochen mit Wasser zur Entfernung des α-Naphthols erhält man durch oftmaliges Umkrystallisieren einen auch nach dem Behandeln mit Tierkohle schwach gelb gefärbten Körper vom Schmp. 232°. In Natronlauge ist die Substanz vollkommen unlöslich.

0.1183 g Sbst.: 0.3636 g CO_2, 0.0769 g H_2O.

Für das Anhydrid des Di-α-oxynaphthylpropans, $C_{26}H_{22}O$.

Ber. C 84.70, H 6.52.

Gef. » 83.82, » 7.22.

449. Julius Schmidlin und Maximilian Bergman: Darstellung des Ketens aus Aceton.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]
(Eingegangen am 15. August 1910.)

Das einfachste Keten wurde von Wilsmore[1]) entdeckt beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mittels einer in die Flüssigkeit getauchten, elektrisch erhitzten Platinspirale. Dieses Verfahren, das zuerst von Bredig[2]) und dann von Loeb[3]) auf organische Flüssigkeiten angewendet wurde, wirkt ähnlich der heiß-kalten Röhre von Ste. Claire-Deville. Die Anwendung des Hitzdrahtes gestattet, unbeständige Zwischenprodukte infolge rascher Abkühlung durch die umgebende Flüssigkeit vor gänzlichem Zerfall zu bewahren. Dieser besonderen Wirkungsweise des Hitzdrahtes glaubte Wilsmore[4]) seinen Erfolg bei der Isolierung des unbeständigen Ketens zuschreiben zu müssen.

Wir haben nun festgestellt, daß das Keten bei höheren Temperaturen hinreichend beständig ist, so daß es sich auf die denkbar einfachste Weise im Verbrennungsofen in beliebigen Quantitäten darstellen läßt. Beim Durchleiten von Acetondampf durch ein mit Tonstücken gefülltes, auf 500—600° erhitztes Glasrohr entsteht Keten in einer Ausbeute von 10—14 %, die der von Wilsmore[5]) beim elektrischen Hitzdraht-Verfahren angegebenen Ausbeute (10%) gleichkommt.

Die Zersetzung, welche Aceton beim Durchleiten durch eine auf helle Rotglut (ca. 1000°) erhitzte kupferne Röhre erleidet, wurde von Barbier und Roux[6]) quantitativ verfolgt, und aus den Analysen ergab sich folgende Reaktionsgleichung:

$$2\,CH_3.CO.CH_3 = 2\,CH_4 + 2\,CO + C_2H_4.$$

Dieser Zerfall läßt sich nach unseren Versuchen bei 500° beim Keten als Zwischenprodukt aufhalten; die Zersetzung des Acetons erfolgt somit in zwei Phasen:

I. bei ca. 500—600°: $2\,CH_3.CO.CH_3 = 2\,CH_2{:}CO + 2\,CH_4$.

II. bei höherer Temp. über 500—600°: $2\,CH_2{:}CO = 2\,CO + C_2H_4$.

1) Journ. Chem. Soc. **91**, 1938 [1907].

2) Ztschr. f. Elektrochem. **4**, 514 [1898].

3) Ztschr. f. Elektrochem. **7**, 903 [1901]; **8**, 775, 777 [1902]; **10**, 504 [1904]; diese Berichte **34**, 917 [1901].

4) Journ. Chem. Soc. **91**, 1938 [1907].

5) Diese Berichte **41**, 1026 [1908]; Proc. Chem. Soc. **24**, 77 [1908].

6) Bull. soc. chim. [2] **46**, 268 [1886].

Bei 500—600° reagieren 14 % des angewendeten Acetons nach Gleichung I, die zur Bildung von Keten führt; zugleich findet zum größeren Teile Zerfall in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe statt, der bei 1000° völlig überwiegt.

Wilsmore[1]) hat auch aus Aceton mit dem Hitzdraht-Verfahren Keten dargestellt, Essigsäureanhydrid wurde jedoch für dieses Verfahren vorgezogen. Wilsmore[2]) erwähnt, daß bei der Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit dem Hitzdraht außer Keten und Kohlenwasserstoffen noch Kohlendioxyd auftritt. Dies macht die Annahme wahrscheinlich, daß aus dem Essigsäureanhydrid zuerst Aceton gebildet wird, das dann seinerseits in Keten und Methan zerfällt:

$$CH_3.CO.O.CO.CH_3 = CH_3.CO.CH_3 + CO_2,$$
$$CH_3.CO.CH_3 = CH_2:CO + CH_4.$$

Darstellung des Ketens im Verbrennungsofen: Die Darstellung des Ketens dürfte sich als einfacher Vorlesungsversuch eignen, insbesondere weil das einfachste Keten das am leichtesten zugängliche ist und die Methoden von Staudinger[3]) sich in diesem Fall als zu umständlich und kostspielig[4]) gezeigt haben.

Apparatur: Ein mit über Chlorcalcium getrocknetem Aceton beschickter Fraktionierkolben wird mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Das Ansatzrohr wird mittels Kork mit einem im Ofen liegenden, mit Tonstücken beschickten Jenaer Verbrennungsrohr verbunden. Die entweichenden Dämpfe werden durch sechs vollkommen trockne, mit Glaswolle gefüllte Gaswaschflaschen hindurchgeleitet. Die Waschflaschen stehen in einem mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlten Topf. Zur Kondensation des entweichenden Keten-Gases können mit Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlte, dünnwandige Gaswaschflaschen dienen.

Ingangsetzen des Apparates. Der das Aceton enthaltende Fraktionierkolben wird durch ein daruntergesetztes Wasserbad mit kleiner Gasflamme erwärmt, so daß das Aceton in möglichst regelmäßigem, gelindem Sieden erhalten bleibt. Sobald die Luft aus der Verbrennungsröhre verdrängt ist (nach 1—2 Minuten) heizt man den ganzen Ofen rasch an und erhält die Temperatur des Rohres bei beginnender Rotglut (ca. 500—600°). Das entweichende Keten-Gas macht sich rasch durch den unerträglichen, scharfen Geruch bemerkbar; es kann als bequemes, gasförmiges Acetylierungsmittel

[1]) Proc. Chem. Soc. **24**, 77 [1908].
[2]) Journ. Chem. Soc. **91**, 1938 [1907].
[3]) Diese Berichte **41**, 595 [1908].
[4]) Wilsmore, diese Berichte **41**, 1026 [1908].

Verwendung finden. Das Gas rötet Lackmuspapier, bildet beim Einleiten in Wasser Essigsäure, beim Einleiten in Anilin erfolgt krystallinische Abscheidung von Acetanilid vom Schmp. 112°.

Im Kohlensäure-Äther-Gemisch von gegen —80° läßt sich das Gas zum großen Teil verflüssigen. Beim nachherigen Absieden des Ketens färbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit rasch gelb bis braun, indem sehr rasch die von Wilsmore und Chick[1]) studierten Polymerisationsprodukte des Ketens entstehen. Infolge dieser Polymerisation gelingt es nicht, das verflüssigte Keten wieder vollständig abzusieden. Sobald die Flüssigkeit braun geworden ist, beginnt der Siedepunkt rasch zu steigen, und es entstehen in Wasser unlösliche, stechend riechende Produkte. Dieselbe Erscheinung zeigt sich in unverändertem Maße, wenn man durch ein weiteres, bei — 80° gekühltes Gefäß noch den Rest des entweichenden Keten-Gases kondensiert. Das Ansteigen des Siedepunktes kann demnach unmöglich von mechanisch mitgerissenen, höher siedenden Substanzen herrühren, sondern muß durch die Polymerisation des Ketens bedingt sein.

Zur Feststellung der Ausbeute wurde das Keten mittels Wasser und titrierter Lauge aufgefangen. Es wurden bei einem Versuch 123 g Aceton verdampft, 32 g Aceton wurden in den Kühlgefäßen zurückerhalten, 81 g Aceton waren vergast worden. Die Vergasung dauerte drei Stunden.

Das kondensierte Aceton enthält gelöstes Keten, das zur Neutralisation der beim Schütteln mit Wasser gebildeten Essigsäure 22.8 ccm doppeltnormale Lauge verbrauchte. Das vorgelegte Wasser (30 ccm) verbrauchte 24.1 ccm 2-*n*. NaOH. Von den vorgelegten 53.3 ccm 2-*n*. NaOH wurde 1 ccm mit Salzsäure zurücktitriert, die übrigen 52.3 ccm 2-*n*. NaOH waren vom Keten verbraucht worden.

Insgesamt sind durch das Keten beziehungsweise durch die daraus entstandene Essigsäure 99.2 ccm Doppeltnormallauge verbraucht worden, was einer Gesamtausbeute von 8.33 g Keten oder 14 % der theoretischen Menge entspricht. Läßt man die vom Aceton absorbierte Menge von Keten außer Betracht, so bleiben immerhin noch 6.42 g oder 11 % nutzbare Ausbeute an Keten.

Zur bequemeren Regulierung eines langsamen Stroms von Keten kann man das Aceton aus einem Tropftrichter in den ins siedende Wasserbad tauchenden Fraktionierkolben einführen, so daß die niederfallenden Tropfen sofort vergast werden.

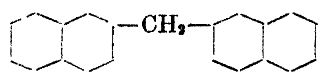
[1]) Journ. Chem. Soc. 93, 946 [1908].

450. Julius Schmidlin und Max Huber: Dinaphthyl-methan und Naphthofluoren.

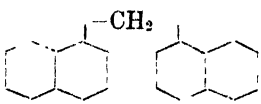
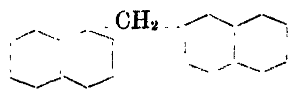
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1910.)

Alle drei durch die Theorie vorhergesehenen Dinaphthyl-methane sind dargestellt worden. Aber nur für das β,β-Dinaphthylmethan (Schmp. 92°) ist die Konstitution sichergestellt, indem Richter[1]) diesen Kohlenwasserstoff (I.) durch Reduktion des β,β-Dinaphthylketons erhielt.

I. 

Man weiß dagegen noch nicht, wie die zwei übrigen Dinaphthylmethane auf die beiden noch verbleibenden Formeln eines α,α- (II.) und α,β-Dinaphthylmethans (III.) zu verteilen sind.

II. 
III. 

Das eine der beiden Dinaphthylmethane vom Schmp. 99—100° wurde von Grabowski[2]) durch Kondensation von Naphthalin und Methylal mittels Schwefelsäure erhalten. Der andere Kohlenwasserstoff vom Schmp. 137° wurde von Klaus und Ruppel[3]) durch Reduktion eines Dinaphthoxanthons (Isodinanphthoxanthon) dargestellt.

Zur Feststellung der Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe haben Schmidlin und Massini[4]) schon versucht, α,α-Dinaphthyl-carbinol zu reduzieren. Die verschiedenen Reduktionsmittel ergaben jedoch kein Dinaphthylmethan, und ebensowenig gelang es, α-Naphthylmagnesiumbromid und Brom-α-methylnaphthalin in gewünschter Weise in Reaktion zu bringen.

Es ist uns nunmehr gelungen, die Reduktion des α,α-Dinaphthyl-carbinols auf einem Umwege zu bewerkstelligen, indem wir das Carbinol in α,α-Dinaphthyl-essigsäure überführten. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Säure Kohlendioxyd ab, und man erhält beim Destillieren das gewünschte α,α-Dinaphthylmethan vom Schmp. 104°:

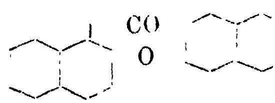
$$(C_{10}H_7)_2CH.CO_2H = CO_2 + (C_{10}H_7)_2CH_2.$$

[1]) Diese Berichte **13**, 1728 [1880]. [2]) Diese Berichte **7**, 1605 [1874].
[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **41**, 53 [1890].
[4]) Diese Berichte **42**, 2378 [1909].

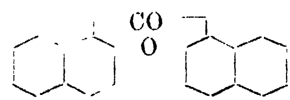
Der Kohlenwasserstoff erweist sich als identisch mit dem von Grabowski aus Naphthalin und Methylal erhaltenen Dinaphthylmethan vom Schmp. 99—100°. Es steht somit fest, daß dem Kohlenwasserstoff von Grabowski die Formel des α,α-Dinaphthylmethans zukommt, und daß somit dem Kohlenwasserstoff von Claus und Ruppel die übrig bleibende Formel eines α,β-Dinaphthylmethans zuerteilt werden muß.

Diese Erkenntnis bringt auch zugleich völlige Klarheit über die Konstitution der isomeren Dinaphthoxanthone (Naphthopyrone). Bei den drei isomeren, aus β-Naphthol dargestellten Dinaphthoxanthonen wissen wir nur, daß die Sauerstoffbrucke immer in beide β-Stellungen der Naphthalinkerne eingreift. Über die Stellung der Ketongruppe sind wir dagegen noch nicht genügend orientiert.

Das »Isodinaphthoxanthon« (Schmp. 149°) von Claus und Ruppel[1]) ergibt bei der Reduktion, wie wir bewiesen haben, α,β-Dinaphthylmethan; es muß dementsprechend die Konstitution des Dinaphthylen-α,β-keton-β,β-oxyds (IV.) besitzen.

IV. 

Isodinaphthoxanthon, Schmp. 149° (Claus und Ruppel).

V. 

»β«-Dinaphthoxanthon, Schmp. 194° (G. Bender).

Gleichzeitig erledigt sich auch die Strukturfrage für das »β«-Dinaphthoxanthon (Schmp. 194°), das von G. Bender[2]) durch Erhitzen des aus β-Naphthol erhaltenen β-Dinaphthyläthylorthocarbonates dargestellt wurde. Der Brückensauerstoff greift auch hier in beide β-Stellungen der Naphthalinkerne ein. v. Kostanecki[3]) hat durch eine Synthese dieses β-Dinaphthoxanthons aus β-Naphthol-α-naphthoesäure festgestellt, daß die Carbonylgruppe in mindestens eine α-Stellung der beiden Naphthalinkerne eintritt. Man hat demnach nur die Wahl zwischen obigen beiden Formeln (IV. und V.). Da die eine durch das Isodinaphthoxanthon von Claus und Ruppel nunmehr besetzt ist, verbleibt dem β-Dinaphthoxanthon eindeutig die Konstitution (V.) des Dinaphthylen-α,α-keton-β,β-oxyds.

Für das dritte »γ«-Dinaphthoxanthon (Schmp. 241°), welches v. Kostanecki[4]) dargestellt hat, ist von v. Kostanecki schon be-

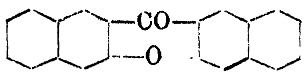
[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **41**, 53 [1890].

[2]) Diese Berichte **19**, 2267 [1886].

[3]) Diese Berichte **25**, 1641 [1892]; siehe auch R. Fosse, Compt. rend. **138**, 1052 [1904].

[4]) Diese Berichte **25**, 1642 [1892].

wiesen worden, daß außer der β,β-Stellung des Brückensauerstoffs mindestens eine β-Stellung auch durch die Carbonylgruppe besetzt wird. Diesen Bedingungen entspricht die nach erfolgter Feststellung der Konstitution der übrigen Dinaphthoxanthone einzig verbleibende Formel (VI.) des Dinaphthylen-β,β-keton-β,β-oxyds.

VI. 

»γ«-Dinaphthoxanthon, Schmp. 241° (v. Kostanecki).

Da auch für das aus α-Naphthol erhaltene »α«-Dinaphthoxanthon[1]) die Konstitution durch die Untersuchungen von v. Kostanecki[2]) erkannt wurde, so ist nunmehr die Konstitution sämtlicher dargestellten Dinaphthoxanthone aufgeklärt.

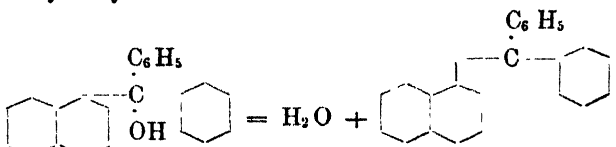
Wir haben ferner die Magnesiumverbindung des β-Jod-naphthalins dargestellt und haben daraus durch Einwirkung von Ameisensäureäthylester das β,β-Dinaphthyl-carbinol gewonnen. Dieses Carbinol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe, während das α,α-Dinaphthylcarbinol[3]) mit blaugrüner Farbe in Lösung geht. Besonders charakteristisch ist für das β,β-Dinapthylcarbinol die Fähigkeit, sich mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu verbinden; so vereinigen sich zwei Moleküle Hexan mit einem Molekül Carbinol zu dem Komplex $C_{21}H_{16}O + 2C_6H_{14}$, der erst bei höherer Temperatur sich spalten läßt. Es ist bemerkenswert, daß sich das Ligroin, das wir auf den Mittelwert des Octans berechnet haben, in einem ganz anderen Verhältnis verbindet. Es kommen 3 Moleküle Carbinol auf 1 Mol. Ligroin. Das Ligroin vermag demnach viel mehr Carbinol aufzunehmen als das Hexan, es erscheint als relativ »ungesättigter«. Es ist wohl möglich, daß der ungesättigte Charakter, der sich auch bei diesen Grenzkohlenwasserstoffen durch Bildung von Krystallverbindungen noch äußern kann, mit der Verlängerung der Kohlenstoffkette und somit mit zunehmender Anzahl von Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen wächst.

Das β,β-Dinaphthylcarbinol zeigt große Reaktionsfähigkeit. Durch Chlorwasserstoff läßt es sich leicht in Form des gut krystallisierenden Carbinolchlorids abscheiden. Das β,β-Dinaphthyl-chlor-methan gibt beim Behandeln mit Magnesium und Kohlendioxyd die β,β-Dinaphthyl-essigsäure, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet. Als Nebenprodukt entsteht beim Behandeln

[1]) G. Bender, diese Berichte 13, 1702 [1880].
[2]) v. Kostanecki, diese Berichte 25, 1641 [1892].
[3]) Schmidlin und Massini, diese Berichte 42, 2382 [1909].

des Dinaphthylchlormethans mit Magnesium und Kohlendioxyd das **Tetra-β-naphthyläthan.**

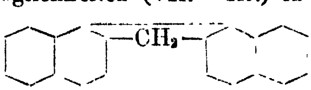
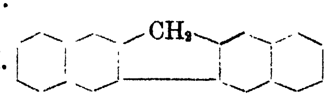
Schmidlin und Massini[1]) haben schon festgestellt, daß das α,α-Dinaphthylcarbinol beim Erhitzen mit Zink, Eisessig und etwas Salzsäure nicht reduziert wird, sondern einfach Wasser abspaltet und in α,α-Dinaphthofluoren übergeht. Eine analoge Erscheinung haben schon früher Ullmann und Mourawiew-Winigradoff[2]) beim Diphenyl-α-naphthylcarbinol beobachtet. Beim Erhitzen mit Eisessig geht es in Phenyl-chrysofluoren über:

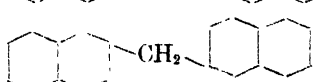


Diese eigentümliche Wasserabspaltung findet beim β,β-Dinaphthylcarbinol noch leichter als beim α,α-Dinaphthylcarbinol statt. Schon bei der Darstellung des β,β-Dinaphthylcarbinols bilden sich durch die wasserentziehende Wirkung des überschüssigen β-Naphthylmagnesiumjodids beträchtliche Mengen von β,β-Dinaphthofluoren,

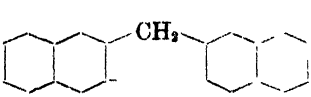
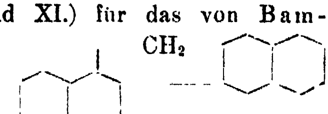
$$C_{10}H_7.CH(OH).C_{10}H_7 = H_2O + C_{10}H_6{<}\overset{CH_2}{\;}{>}C_{10}H_6.$$

Für dieses β,β-Dinaphthofluoren kommen drei verschiedene Strukturmöglichkeiten (VII.—IX.) in Betracht:

VII.  VIII. 

IX. 

Es war uns wegen Mangel an Material noch nicht möglich, festzustellen, in welches Dinaphthyl sich der Kohlenwasserstoff überführen läßt. Es war infolgedessen auch nicht möglich, den Entscheid zwischen den beiden Formeln (X. und XI.) für das von Bamberger und Chattaway[3]) als Picylen-methan bezeichnete Dinaphthofluoren zu treffen. Jedenfalls ist sowohl das synthetisch dargestellte α,α-Dinaphthofluoren als auch das β,β-Dinaphthofluoren ver-

X.  XI. 

[1]) Diese Berichte **42**, 2387 [1909]. [2]) Diese Berichte **38**, 2213 [1905].
[3]) Ann. d. Chem. **284**, 70 [1894].

schieden von Picylenmethan. Ebenso sind die entsprechenden Ketone verschieden.

Das β,β-Dinaphthofluoren zeigt auffallenderweise gar keine Fluorescenz, während die Benzollösung des α,α-Dinaphthofluorens von Schmidlin und Massini starke rotviolette Fluorescenz zeigt. Geringe Unterschiede in der Stellung können somit für das Fluorescenzvermögen ausschlaggebend sein; die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Konstitution komplizieren sich dadurch beträchtlich.

Experimenteller Teil.

α,α-Dinaphthyl-methan aus α,α-Dinaphthyl-essigsäure, $(C_{10}H_7)_2CH_2$.

Aus α-Bromnaphthalin und Ameisensäureäthylester wurde nach Schmidlin und Massini[1]) das α,α-Dinaphthylcarbinol dargestellt. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff erhielt man das Carbinolchlorid, und dieses lieferte beim Behandeln mit Magnesium und Kohlendioxyd die α,α-Dinaphthylessigsäure vom Schmp. 223°.

2.7 g reine, fein pulverisierte, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete α,α-Dinaphthylessigsäure werden in einem mit weitem gebogenem Ansatzrohr versehenen Destillierkölbchen bis über den Schmelzpunkt im Ölbad erhitzt. Bei 250—260° beginnt eine lebhafte Abspaltung von Kohlendioxyd. Man hält die Temperatur solange auf 270°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, und erhitzt dann über freier Flamme rasch über 300°. Der größte Teil des Kolbeninhaltes läßt sich unter geringer Verkohlung in das erweiterte Ansatzrohr hineindestillieren.

Die bräunlich gefärbte, amorphe Masse des Destillats wird zuerst mit Petroläther angerieben, wobei sie zu einem Pulver zerfällt, das man zweimal mit wenig kaltem Alkohol extrahiert. Beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol scheidet sich der Kohlenwasserstoff in glänzenden, feinen, langen Nadeln ab. Sie schmelzen scharf bei 104° (korr. 105°).

Das α,α-Dinaphthylmethan ist wenig löslich in Petroläther und in kaltem Alkohol. Es löst sich leicht in heißem Alkohol, sehr leicht auch in Benzol und Chloroform.

0.1506 g Sbst.: 0.5174 g CO_2, 0.0809 g H_2O. — 0.1825 g Sbst.: 0.6292 g CO_2, 0.0996 g H_2O.

$C_{21}H_{16}$.	Ber.	C 94.03,	H 5.97,
	Gef.	» 93.69, 94.03,	» 5.97, 6.06.

Zum Vergleich wurde das bei 99—100° schmelzende Dinaphthylmethan von Grabowski[2]) aus Methylal und Naphthalin mittels

---

[1]) Diese Berichte **42**, 2381 [1909]. [2]) Diese Berichte **7**, 1605 [1874].

Schwefelsäure dargestellt. Dieser Kohlenwasserstoff krystallisiert etwas weniger gut als das reine, von uns dargestellte α,α-Dinaphthylmethan. Die Schmelzpunkt-Mischprobe bewies die Identität beider Substanzen.

Nebenprodukt bei der Darstellung von Dinaphthyl-methan nach Grabowski.

Aus 100 g Naphthalin und 20 g Methylal erhält man nur 3—4 g Dinaphthylmethan. Der größte Teil des verwendeten Ausgangsmaterials verwandelt sich in ein unlösliches, hochschmelzendes Pulver. Man erhält 20 bis 30 g von dieser bisher nicht erwähnten Substanz; sie ist aschefrei und enthält nur Spuren von Schwefel. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform, läßt sie sich jedoch aus heißem Pyridin umkrystallisieren. Die Analyse, sowie die Molekulargewichtsbestimmung deuten auf ein hochmolekulares, sauerstoffhaltiges Kondensationsprodukt, das annähernd der Formel $C_{40}H_{32}O$ entspricht.

0.1472 g Sbst.: 0.4910 g CO_2, 0.0796 g H_2O. — 0.2184 g Sbst.: 0 7282 g CO_2, 0.1185 g H_2O.

$C_{40}H_{32}O$. Ber. C 90.91, H 6.06.
Gef. » 90.97, 90.93, » 6.01, 6.03.

0.1571 g Sbst. erniedrigen den Gefrierpunkt von 18.8 g Naphthalin um 0.105°.
0.2941 » » » » » » 18.8 » » » 0.150°.

$C_{40}H_{32}O$. Mol.-Gew. Ber. 528. Gef. 557, 730.

Derivate des β,β-Dinaphthyl-methans.

Zur Darstellung des β,β-Dinaphthyl-carbinols benötigten wir größere Mengen von β-Jodnaphthalin. Wir haben die Vorschrift von Jacobson[1]) zur Darstellung von β-Jod-naphthalin etwas abgeändert. Statt die diazotierte Lösung von β-Naphthylamin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure zu versetzen, verwenden wir das billigere Gemisch von Jodkalium und Schwefelsäure. Die äußerst langwierige Wasserdampf-Destillation des sehr zähflüssigen Reaktionsproduktes ersetzten wir sehr vorteilhaft durch die Destillation im Vakuum.

Darstellung von β-Jod-naphthalin: 100 g fein pulverisiertes β-Naphthylamin werden im Rundkolben mit 4 l Wasser und 71 g 96-prozentiger Schwefelsäure (1 Mol.) einige Zeit gekocht und darauf unter beständigem Rühren rasch abgekühlt. Hierauf läßt man bei 0° in die in einem gekühlten Topf befindliche Suspension eine Lösung von 50 g Natriumnitrit (1 Mol.) durch ein unter dem Flüssigkeitsniveau mündendes Rohr langsam zufließen. Die tiefgelb gefärbte, kalte Lösung wird durch große Faltenfilter rasch filtriert.

[1]) Diese Berichte 14, 804 [1881].

Zu den vereinigten Filtraten fügt man eine gekühlte Lösung von 36 g 96-prozentiger Schwefelsäure (1/3 Mol.) im doppelten Volumen Wasser und trägt sofort 100 g pulverisiertes Jodkalium unter Umrühren ein. Nach mehrstündigem Stehen erhitzt man das Reaktionsprodukt in einer Porzellanschale auf dem Dampfbad. Das β Jodnaphthalin bildet nach dem Erkalten am Boden der Schale einen dunkel gefärbten Krystallkuchen. Ausbeute 120—150 g. Der leicht schmelzbare Krystallkuchen wird mit warmer Kalilauge und hernach mit heißem Wasser ausgeschüttelt, wieder erstarren gelassen und auf Ton getrocknet. Bei der Vakuumdestillation auf dem Ölbade erhält man bei 172° (21 mm) oder 175° (25 mm) farbloses, reines β-Jodnaphthalin vom Schmp. 53—54°.

Darstellung von β,β-Dinaphthyl-carbinol.

75 g β-Jodnaphthalin, gelöst in 400 ccm absolut trocknem Äther, werden mit 13 g Magnesiumpulver und etwas Jod auf dem Wasserbade angewärmt, bis die braune Jodfarbe verschwunden ist und eine lebhafte Reaktion einsetzt, die man durch bereitgehaltenes Kühlwasser mäßigen kann. Nach beendeter Reaktion kocht man noch während einer Stunde auf dem Wasserbad und dekantiert dann die aus zwei Schichten bestehende Lösung so gut als möglich vom Magnesium ab; den Rest der Flüssigkeit filtriert man durch Glaswolle. Die in einem Rundkolben befindliche, dekantierte und filtrierte Lösung versetzt man unter Kuhlung mit 11 g mit absolutem Äther verdünntem Ameisensäure-äthylester. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei der Kolbeninhalt öfters durchgeschüttelt oder durchgerührt wird, erfolgt die Zersetzung mit Wasser und Salzsäure unter Kühlung. Die abgetrennte, getrocknete, ätherische Losung liefert beim langsamen Eindunsten eine blättrige Krystallabscheidung vom Schmp. 175—177°. Sie besteht aus durch Wasserabspaltung aus dem Dinaphthylcarbinol entstandenen β,β-Dinaphthofluoren.

Die ätherische Mutterlauge bildet nach dem völligen Eindunsten einen zähen Sirup, der außer Dinaphthylcarbinol und Dinaphthofluoren, neben viel Naphthalin noch einen dritten Körper enthält. Die sehr schwierige Aufarbeitung gelang am besten nach folgender Methode.

Der harzige Eindampfruckstand wird mit Petroläther verrieben, bis er zu Pulver zerfällt. Darauf laugt man das Pulver mit hoher siedendem Petroläther (Sdp. 50—80°) wiederholt aus. Nach dieser Reinigung löst man durch Erhitzen mit hochsiedendem Ligroin (Sdp 110—150°) bei Wasserbad-Temperatur die Hauptmenge des Dinaphthylcarbinols heraus. Dasselbe scheidet sich nach mehrtägigem Stehen in warzenformigen Krystallen ab, welche Krystall-Ligroin enthalten. Die Ausbeute an Carbinol beträgt 9.5 g aus 76 g β-Jodnaphthalin

Das Auslaugen wird hierauf mit siedendem Ligroin über dem Baboschen Trichter fortgesetzt. Die Auszüge enthalten nach längerem Stehen eine farblose, blättrige Krystallabscheidung, die nach dem Filtrieren und Umkrystallisieren aus siedendem Äther aus reinem β,β-Dinaphthofluoren besteht. Der Boden der Gefäße, welche die heißen Ligroin-Auszüge aufnehmen, bedeckt sich mit einer harten, gelbrot gefärbten Kruste, welche größtenteils aus nicht krystallisierbarem β,β-Dinaphthylcarbinol besteht; man kann es durch Lösen in Benzol und Einleiten von Chlorwasserstoff in der gut krystallisierenden Form des Carbinolchlorids leicht abscheiden.

Der nach dem Auslaugen mit siedendem Ligroin verbleibende Rückstand läßt sich auf keinerlei Weise in krystallisierte Form bringen; er wurde zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Äther fraktioniert ausgefällt.

Verbindung des β,β-Dinaphthylcarbinols mit Krystall-Ligroin.

Die Verbindung bildet farblose, warzenförmige Krystalle vom Schmp. 90° (korr. 91°). Nach dem Umkrystallisieren aus Äther halten die sich abscheidenden Krystalle immer noch etwas Ligroin zurück. Das rohe β,β-Dinaphthylcarbinol kann aus keinem anderen Lösungsmittel außer aus Ligroin in krystallisierter Form abgeschieden werden, und nach dem vollständigen Abtreiben des Krystall-Ligroins durch Erhitzen im Vakuum gelingt es ebenso wenig, aus ätherischer Lösung Krystalle zu erhalten.

0.3968 g Ligroin-Verbindung des Carbinols ergaben beim Erhitzen im Vakuum im Ölbad bei 120° bis zur Gewichtskonstanz einen Verlust von 0.0517 g Ligroin. Berechnet man die mittlere Zusammensetzung des Ligroins als Octan, so entsprechen einer Verbindung 3 $C_{21}H_{16}O$, C_8H_{18}: 11.6% Ligroin; gefunden 13.3% Ligroin-Verlust.

Verbindung des β,β-Dinaphthyl-carbinols mit Krystall-Hexan, $C_{21}H_{16}O$, 2 C_6H_{14}.

Aus Ligroin krystallisiertes Carbinol wurde wiederholt aus Äther umkrystallisiert, so daß es nur noch wenig Ligroin zurückhielt. Hierauf wurde es mehrmals aus reinem Hexan umkrystallisiert. Die Hexan-Verbindung schied sich in kleinen, farblosen, drusenförmigen Krystallaggregaten vom Schmp. 115° (korr. 116.5°) ab. Das Krystall-Hexan wurde bestimmt durch Erhitzen im Willstätterschen Vakuumkölbchen[1]) bei 150° bis zur Gewichtskonstanz.

0.1080 g Hexan-Verbindung ergaben einen Verlust von 0.0416 g Hexan.

$C_{21}H_{16}O$, 2 C_6H_{14}. Ber. Hexan 37.7. Gef. Hexan 38.5.

[1]) Ann. d. Chem. 358, 231 [1907].

β,β-Dinaphthyl-carbinol, $(C_{10}H_7)_2CH.OH$.

Das Carbinol ist schwer löslich in Petroläther, wenig löslich in Ligroin und in Alkohol, leichter löslich dagegen in diesen heißen Lösungsmitteln. Äther, Benzol, Aceton und Chloroform lösen das Carbinol leicht; aber nur aus Ligroin und Hexan läßt es sich in krystallisierter Form abscheiden, und aus Äther krystallisiert es nur nach vorhergehendem Umkrystallisieren aus Ligroin.

Das Carbinol löst sich wie seine Hexan- und Ligroin-Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe, das α,α-Dinaphthylcarbinol [1]) löst sich dagegen mit blaugrüner Farbe.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit Krystall-Ligroin im Vak bei 120° zur Gewichtskonstanz gebracht und der ligroinfreie Rückstand wendet.

0.1628 g Sbst.: 0.5306 g CO_2, 0.0823 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O$. Ber. C 88.73, H 5.63.

Gef. » 88.88, » 5.62.

Nebenprodukt bei der Darstellung des β,β-Dinaphthyl-carbinols.

Außer dem β,β-Dinaphthofluoren erhält man noch in großen Mengen einen hellgelben, amorphen Körper, der nur durch fraktioniertes Ausfällen der Benzollösung mit Äther gereinigt werden konnte. Er ist aschefrei, sauerstoffhaltig und schmilzt über 250°.

0.1682 g Sbst.: 0.5546 g CO_2, 0.0921 g H_2O.

Gef. C 89.92, H 6.08.

β,β-Dinaphtho-fluoren, $\begin{matrix} C_{10}H_6\,\beta \\ | \\ C_{10}H_6\,\beta \end{matrix} > CH_2$.

Der Kohlenwasserstoff entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des β,β-Dinaphthyl-carbinols. Die Trennung beruht auf der größeren Löslichkeit des Dinaphthofluorens in heißem Ligroin und auf der Schwerlöslichkeit desselben in kaltem Äther. Der Kohlenwasserstoff ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in heißem Äther und Benzol. Er scheidet sich daraus in großen, perlmutterglänzenden, farblosen Blättern ab, welche bei 186° (korr. 190.5°) schmelzen und deren Lösungen im Gegensatz zu denen des α,α-Dinaphthofluorens von Schmidlin und Massini [2]) gar keine Fluorescenz aufweisen. Der Kohlenwasserstoff ist verschieden von dem von Bamberger und Chattaway [3]) als »Picylenmethan« beschriebenen, bei 306° schmelzenden Isomeren. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt weder lösend, noch färbend.

[1]) Schmidlin und Massini, diese Berichte 42, 2382 [1909].

[2]) Diese Berichte 42, 2387 [1909]. [3]) Ann. d. Chem. 284, 70 [1894].

0.1076 g Sbst.: 0.3737 g CO_2, 0.0548 g H_2O. — 0.1075 g Sbst.: 0.3738 g CO_2, 0.0537 g H_2O. — 0.1346 g Sbst.: 0.4659 g CO_2, 0.0678 g H_2O.

$C_{21}H_{14}$. Ber. C 94.74, H 5.26.
Gef. » 94.71, 94.83, 94.40, » 5.66, 5.55, 5.59.

0.1319 g Sbst. ergaben im Beckmannschen Apparat, gelöst in 32.4 g Benzol, eine Siedepunktserhöhung von 0.050°. — 0.2404 g Sbst. ergaben, gelöst in 32.4 g Benzol, eine Siedepunktserhöhung von 0.088°. — 0.3715 g Sbst. ergaben, gelöst in 32.4 g Benzol, eine Siedepunktserhöhung von 0.138°.

$C_{21}H_{14}$. Mol.-Gew. Ber. 266. Gef. 212, 220, 217.

β,β-Dinaphtho-fluorenon, $\begin{matrix} C_{10}H_6\ \beta \\ \cdot \\ C_{10}H_6\ \beta \end{matrix} > CO$.

1.1 g β,β-Dinaphthofluoren, in heißem Eisessig gelöst, wurden bei Wasserbad-Temperatur allmählich mit einer Eisessiglösung von 1 g Chromsäure versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad fällte man mit kaltem Wasser das Oxydationsprodukt in orangebraun gefärbten Flocken aus. Man erwärmt die Flocken mit etwas verdünntem Alkali zur Entfernung von Carbonsäuren. Durch Behandeln mit kaltem, dann warmem Petroläther und hernach mit kaltem Äther entfernt man noch etwas unverändertes Dinaphthofluoren. Beim Umkrystallisieren aus heißem Äther scheiden sich beim langsamen Verdunsten zentrisch gruppierte, orangerot gefärbte Krystallnadeln ab. Sie zeigen den Schmp. 160—162° (korr. 163—165°) und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die an der Luft rasch in braunrot umschlägt. Das β,β-Dinaphthofluorenon ist schwerer löslich als der Kohlenwasserstoff; es ist unlöslich in Petroläther und Alkohol, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Äther. Benzol und Chloroform lösen leicht. Das »Picylenketon« von Bamberger und Chattaway ist verschieden vom obigen Isomeren.

0.1871 g Sbst.: 0.6140 g CO_2, 0.0808 g H_2O.

$C_{21}H_{12}O$. Ber. C 90.00, H 4.28.
Gef. » 89.50, » 4.80.

α,α-Dinaphtho-fluorenon, $C_{21}H_{12}O$.

0.5 g reines, nach der Vorschrift von Schmidlin und Massini[1]) dargestelltes α,α-Dinaphthofluoren wurde in heißem Eisessig gelöst und mit 0.45 g in Eisessig gelöster Chromsäure oxydiert. Nach dem Ausfällen mit Wasser, Reinigen mit Alkohol und mit Äther, wurde das Rohprodukt mit Äther ausgekocht. Der Rückstand wurde in heißem Benzol gelöst. Das α,α-Dinaphthofluorenon schied sich daraus

[1]) Diese Berichte **42**, 2382 [1909].

in tiefrot gefärbten, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. 255° ab. Das Keton löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief roter Farbe auf; es ist verschieden vom Picylenketon von Bamberger und Chattaway.

β,β-Dinaphthyl-chlor-methan, $(C_{10}H_7)_2CHCl$.

Nach zweistündigem Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine erwärmte Benzollösung von β,β-Dinaphthylcarbinol ist alles Carbinol ins Chlorid verwandelt, das man durch Abdampfen des Benzols im Vakuum in gut krystallisierter Form quantitativ abscheiden kann.

Aus Benzol erhält man das Chlorid in farblosen Prismen vom Schmp. 164° (korr. 167°). Das Chlorid ist unlöslich in Petroläther und Alkohol, in Eisessig ist es schwer löslich, leicht dagegen in Benzol und Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt mit dem Chlorid anfangs keine Färbung, erst allmählich tritt schwache Violettfärbung auf, die nach längerem Stehen zu der vollen Intensität der charakteristischen violetten Farbe der Schwefelsäurelösung des Carbinols anwächst. Das α,α-Dinaphthylchlormethan gibt dagegen sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff die blaugrune Schwefelsäurelösung des Carbinols. Auch mit Wasser reagiert das β,β-Dinaphthylchlormethan träger als das α,α-Derivat. Beim Kochen mit Wasser wird alles Chlor abgespalten unter Rückbildung des Carbinols.

0.1629 g Sbst.: 0.4995 g CO_2, 0.0704 g H_2O. — 0.2282 g Sbst.: 0.1115 g AgCl.

$C_{21}H_{15}Cl$. Ber. C 83.36, H 4.96, Cl 11.74.
Gef. » 83.62, » 4.80, » 11.95.

β,β-Dinaphthyl-essigsäure, $(C_{10}H_7)_2CH.CO_2H$.

8.2 g im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknetes, fein pulverisiertes β,β-Dinaphthylchlormethan wurde in der zur völligen Lösung gerade hinreichenden Menge absolut trocknen Benzols gelöst, mit einem halben Liter absolutem Äther versetzt und mit 0.5 g Jod und 9 g Magnesiumpulver am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Sobald die Jodfarbe verschwunden war, wurde ein Strom von trocknem Kohlendioxyd während drei Stunden in die schwach siedende Lösung eingeleitet. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Jod hinzugefügt. Die ätherische Lösung und das überschüssige Magnesium wurden durch Dekantieren getrennt und gesondert mit verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösungen wurden im Scheidetrichter vereinigt; die ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde mit Alkohol verrieben, bis er zu einem lockeren Pulver zerfiel, das nun mehrmals mit stark verdünnter

Natronlauge ausgekocht wurde, bis die alkalischen Filtrate beim Ansäuern keine Fällung mehr ergaben. Die Ausfällung mit Säure geschah, um bessere Filtrierbarkeit zu erreichen, in der Siedehitze. Aus 8.2 g Dinaphthylchlormethan wurden 3 g reine β,β-Dinaphthylessigsäure erhalten, die aus Eisessig in farblosen verfilzten Nadeln vom Schmp. 178—179° (korr. 182—183°) auskrystallisiert. Bei 200° beginnt bereits die Abspaltung von Kohlendioxyd.

Die Säure ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, wenig löslich in Alkohol und Äther. Sie löst sich leichter in heißem Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform. Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich; es wird durch starke Natronlauge in langen Nadeln abgeschieden.

0.1176 g Sbst.: 0.3635 g CO_2, 0.0556 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_2$. Ber. C 84.61, H 5.12.
Gef. » 84.29, » 5.25

Tetra-β-naphthyl-äthan, $(C_{10}H_7)_2CH.CH(C_{10}H_7)_2$.

Der Kohlenwasserstoff entsteht als unvermeidliches Nebenprodukt bei der Darstellung der Dinaphthylessigsäure, indem sich ein Teil der Magnesiumverbindung mit noch unverändertem Dinaphthylchlormethan umsetzt.

Der nach erschöpfender Extraktion mit Natronlauge verbleibende Rückstand wird gewaschen, getrocknet und dann mit kaltem und hernach mit kochendem Äther gereinigt. Es hinterbleiben 1.5 g Kohlenwasserstoff, der wiederholt aus Benzol umkrystallisiert wird.

Tetra-β-naphthyläthan krystallisiert aus Benzol in kleinen Prismen vom Schmp. 266° (korr. 273.5°). Es ist selbst in heißem Alkohol und Ligroin nur sehr wenig löslich, ebenfalls schwer löslich in Äther; von warmem Benzol wird es leicht aufgenommen.

0.1389 g Sbst.: 0.4785 g CO_2, 0.0727 g H_2O.

$C_{42}H_{30}$. Ber. C 94.38, H 5 62.
Gef. » 93.95, » 5.81.

Oxyd des Tetra-α-naphthyläthylens, $C_{42}H_{28}O$.

Das nach Schmidlin und Massini[1]) dargestellte Tetra-α-naphthyläthan wurde oxydiert. 1.7 g Substanz, gelöst in 25 ccm heißem Benzol und verdünnt mit 30 ccm heißem Eisessig, wurden mit 0.7 g Chromsäure, in Eisessig gelöst, oxydiert. Nach öfterem Ausschütteln mit Wasser dampfte man die Benzolschicht ein. Es scheiden sich dabei orangerot gefärbte Kryställchen vom Schmp. 257° aus, deren

[1]) Diese Berichte **42**, 2383 [1909].

Zusammensetzung der Formel eines Oxyds des Tetranaphthyläthylens nahekommt. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Oxyd grün.

0.1765 g Sbst.: 0.5969 g CO_2, 0.0910 g H_2O.

$C_{42}H_{28}O$. Ber. C 91.97, H 5.11.
Gef. » 92.23, » 5.73.

Versuche zur Darstellung von Dinaphthylketen-Chinolin.

Die α,α-Dinaphthylessigsäure schien uns zur Darstellung des Dinaphthylketens geeignet. Allein die Bereitung des Brom-dinaphthylessigsäurebromids bot allzu große Schwierigkeiten, und andererseits zeigte das α,α-Dinaphthylessigsäurechlorid [1]) beim Erhitzen mit Chinolin in Benzollösung zu geringe Reaktionsfähigkeit. Wir beobachteten zwar das anfängliche Auftreten von gelben und gelbgrünen Färbungen, konnten aber mittels dieser von Wedekind [2]) vorgezeichneten und von Staudinger [3]) am Diphenylketen erprobten Methode kein analoges Dinaphthylketen-Chinolin erhalten. Trotz sorgfältigen Feuchtigkeitsabschlusses erhielten wir nach dem erforderlichen, lang andauernden Kochen im Kohlendioxyd-Strom nur dinaphthylessigsaures Chinolin (Schmp. 167°).

β,β,β-Trinaphthyl-carbinol.

Die gleiche Methode, welche α,α,α- und α,α,β-Trinaphthylcarbinol [4]) geliefert hatte, ergab bei der Einwirkung von β-Naphthoesäurechlorid auf β-Naphthylmagnesiumbromid kein einheitliches Produkt. Das Reaktionsprodukt wurde mittels Petroläther aufgearbeitet und dann in kleinen Portionen in viel Äther eingetragen. Das in Äther ungelöst bleibende Pulver wurde aus Benzol gut krystallisiert erhalten. Die Krystalle schmolzen bei 178° und bestanden aus einem mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung verunreinigten Kohlenwasserstoff. Es dürfte den hohen Wasserstoffzahlen entsprechend nicht ein Produkt einer Wasser-Abspaltung vom Fluoren-Typus, sondern wohl eher ein Reduktionsprodukt, vielleicht unreines Trinaphthyl-methan, vorliegen.

0.0875 g Sbst.: 0.2998 g CO_2, 0.0441 g H_2O. — 0.0884 g Sbst.: 0.3018 g CO_2, 0.0454 g H_2O.

$C_{31}H_{22}$. Ber. C 94.91, H 5.59.
Gef. » 93.14, 93.11, » 5.60, 5.71.

Der in Äther leicht lösliche Anteil konnte nicht in krystallisierter Form erhalten werden; man reinigte ihn durch fraktioniertes Ausfällen mittels Petrol-

[1]) Diese Berichte **42**, 2386 [1909].

[2]) Wedekind, Ann. d. Chem. **323**, 246, 318 [1899]; diese Berichte **34**, 2070 [1901]; **39**, 1631 [1906].

[3]) Staudinger und Klever, diese Berichte **40**, 1148 [1907].

[4]) Schmidlin und Massini, diese Berichte **42**, 2397, 2400 [1909].

Äther. Das gelbliche Pulver schmilzt gegen 170° und dürfte aus verunreinigtem β,β,ϑ-Trinaphthylcarbinol bestehen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich erst nach einiger Zeit bläulich.

0.1202 g Sbst.: 0.3955 g CO_2, 0.0654 g H_2O. — 0.1443 g Sbst.: 0.4747 g CO_2, 0.0728 H_2O.

$C_{31}H_{22}O$. Ber. C 90.73, H 5.37.

Gef. » 89.74, 89.71, » 6.04, 5.60.

451. J. v. Braun: Synthese von Verbindungen der normalen Phenylpropan-, Phenylbutan- und Phenylpentan-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Während Verbindungen, die den Benzylrest $C_6H_5.CH_2$ — und den unverzweigten Phenyläthylrest $C_6H_5.CH_2.CH_2$ — enthalten (Alkohole, Mercaptane. Amine, Säuren, Aldehyde, Halogenderivate), ohne besondere Schwierigkeit zugänglich und zum Teil seit langer Zeit genau erforscht sind. ändert sich die Sache, sobald wir im fettaromatischen Gebiet zu den höheren Homologen übergehen. Im Zimtaldehyd, Zimtalkohol und Hydrozimtalkohol ist uns zwar ein Material gegeben, mit dessen Hilfe wir noch einige Glieder der Phenylpropan-Reihe aufbauen können, wenn sich auch dieser Aufbau zum Teil nicht besonders einfach und glatt gestaltet [1]); um aber in die noch höheren Reihen einzudringen, dafür fehlt es uns noch ganz an Arbeitsmethoden. Die Folge davon ist, daß in der Phenylbutan- und der Phenylpentan-Reihe, abgesehen von den nach der Friedel-Craftsschen und der Wurtzschen Reaktion zugänglichen Kohlenwasserstoffen, bisher, wie es scheint, bloß die Carbonsäure, $C_6H_5.(CH_2)_4.CO_2H$, und zwar auf umständlichen Wege [2]) hat erhalten werden können [3]).

Die Gangbarmachung eines Weges, welcher ohne große Mühe und Zeitaufwand in das Gebiet höhermolekularer Substanzen mit dem Komplex $C_6H_5.(CH_2)_x$. führt, lockte mich schon seit längerer Zeit aus verschiedenen Gründen — nicht zuletzt deshalb, weil in vielen

[1]) Vergl. z. B. die Synthese des Phenylpropylamins, $C_6H_5.(CH_2)_3.NH_2$, aus Zimtaldehyd von Tafel, diese Berichte **19**, 1930 [1886].

[2]) Diese Berichte **13**, 122 [1880]; **31**, 2003 [1898]. Ann. d. Chem. **283**, 114 [1894].

[3]) Die Konstitution der um CH_2 reicheren, von v. d. Heide (diese Berichte **36**, 2101 [1903]) dargestellten Säure als einer normalen Phenylcapronsäure steht noch nicht fest.

Bestandteilen der Harze mit großer Wahrscheinlichkeit Verbindungen mit einer solchen fettaromatischen Kette enthalten sein dürften — und nach mehreren vergeblichen Anläufen ist es mir in letzter Zeit gelungen, eine Methode auszuarbeiten, mit deren Hilfe es möglich ist, recht weit in dieses noch unbekannte Gebiet vorzudringen.

Meine ersten Versuche nahmen zum Ausgangspunkt die von mir in den letzten Jahren zugänglich gemachten Dihalogenide und halogenierten Phenyläther von der allgemeinen Formel $Cl.(CH_2)_x.Cl$ und $Cl.(CH_2)_x.OC_6H_5$ [1]). Daß sie mit Halogenbenzolen unter dem Einfluß von Natrium sich in größerem Umfang kondensieren würden, war zwar bei der Leichtigkeit, mit der sie für sich schon mit Natrium reagieren [2]), als aussichtlos zu betrachten; nicht ausgeschlossen schien es mir aber, daß sie mit Benzol und dessen Derivaten mit Hilfe von Aluminiumchlorid unter passend gewählten Bedingungen derart in Reaktion sich würden bringen lassen, daß die Dihalogenide neben Diphenylkörpern $C_6H_5.(CH_2)_x.C_6H_5$ Halogenverbindungen $C_6H_5.(CH_2)_x.Cl$ und die Halogenäther die zu denselben Halogenverbindungen verseifbaren Phenyläther $C_6H_5.(CH_2)_x.OC_6H_5$ liefern würden; mit der Synthese der Halogenkörper war aber zugleich eine Reihe weiterer Derivate erschlossen.

Leider ging diese Hoffnung nicht in Erfüllung; es stellte sich heraus, daß es auch bei einer Variation der Temperatur-, Mengen- und Lösungsmittelverhältnisse nicht möglich ist, eine nennenswerte Bildung von Phenyläthern und Halogenverbindungen der fettaromatischen Reihe zu erzielen, daß teils eine Zersplitterung des Moleküls unter Phenol- resp. Halogenwasserstoff-Abspaltung, teils unter Kondensation mit Benzol eine Bildung ungesättigter Verbindungen, teils endlich eine Bildung komplizierterer Reaktionsprodukte erfolgt.

Wenig Aussicht auf Erfolg für die gewünschten Synthesen schien eine zweite, rein formell auch in Betracht kommende Klasse von Verbindungen zu bieten, nämlich Derivate der halogenierten Amine. Verbindungen, wie $Br.(CH_2)_3N{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$, $Cl.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, sind, wie mir orientierende Vorversuche zeigten, der Wirkung des Natriums gegenüber — im Gegensatz zu den halogenierten Phenyläthern — so resistent, daß eine Reaktion zwischen ihnen und den Halogenderivaten des Benzols bei Gegenwart von Natrium als sehr unwahrscheinlich gelten mußte, und in Betreff der Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion auf diese Gruppe von Verbindungen stand zu befürchten, daß sie bei ihrem immerhin wenig festen Bau

---

[1]) Vergl. Wallach-Festschrift, S. 313.

[2]) Vergl. u. a. diese Berichte **42**, 4541 [1909].

in großem Umfang durch das Aluminiumchlorid zertrümmert werden würden. Dafür schien mir auch die Tatsache zu sprechen, daß aus den zwei am längsten bekannten und bequem zugänglichen Vertretern dieser Körperklasse, dem β-Bromäthyl- und dem γ-Brompropyl-phthalimid, eine Synthese von Derivaten des Phenyläthyl- und Phenylpropyl-amins noch von keiner Seite durchgeführt worden ist. Als ich nun trotz diesen Bedenken es unternahm, die Verhältnisse experimentell zu prüfen, fand ich zu meiner Überraschung, daß sie ganz anders liegen. Brompropyl-phthalimid wird trotz einer scheinbar energischen Reaktion vom Aluminiumchlorid nicht tiefer verändert, sondern tritt mit ihm bloß zu einer leicht wieder in die Komponenten spaltbaren Doppelverbindung zusammen, und daraus ließ sich mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluß ziehen, daß bei einer größeren Entfernung der acylierten Amidogruppe vom Halogen das letztere die normale Reaktionsfähigkeit wie in den gewöhnlichen Halogenalkylen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion zeigen würde. Das erwies sich denn auch als zutreffend. ε-Chloramyl-benzamid reagiert mit Benzol mit derselben Leichtigkeit wie Amylchlorid, und ζ-Chlorhexyl-benzamid, $Cl.(CH_2)_6.NH.CO.C_6H_5$, von dem mir noch eine kleine Menge zur Verfügung stand, verhält sich analog.

Ob das aus dem ε-gechlorten Korper entstehende Produkt von der Zusammensetzung $C_6H_5.C_5H_{10}.NH.CO.C_6H_5$, welches, wie die nähere Untersuchung zeigte, völlig einheitlicher Natur ist, die Struktur des normalen Phenylpentan-Derivats, $C_6H_5.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, besitzt, war in Anbetracht der häufig bei der Friedel-Craftsschen Reaktion beobachteten Bindungsverschiebungen unsicher und mußte erst bewiesen werden. Ich wählte zu diesem Zweck, da durchsichtige Abbauversuche nicht im Bereich der Möglichkeit lagen, den Weg der Synthese und zwar in Anlehnung an Methoden, die ich vor mehreren Jahren im Gebiet der phenoxylierten Fettbasen, $C_6H_5O.(CH_2)_x.NH_2$, ausgearbeitet habe, und die eine Spaltung der Imidchloride zur Grundlage haben[1]). Bei diesen synthetischen Versuchen konnte ich feststellen, daß auch die Verbindungen der Phenylbutan-Reihe ziemlich leicht zugänglich gemacht werden können. Wird nämlich das γ-Chlorpropylbenzol, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_5$, über das Jodid hinweg in das Nitril der Phenylbuttersäure, $C_6H_5.(CH_2)_3.CN$, verwandelt und dieses reduziert, so gelangt man in sehr guter Ausbeute zum Phenylbutylamin, $C_6H_5.(CH_2)_4.NH_2$. Die Benzoylverbindung dieses letzteren geht mit Hilfe von Chlorphosphor glatt in das δ-Phenylbutylchlorid, C_6H_5

[1]) Vergl. Wallach-Festschrift, S. 313.

$.(CH_2)_4.Cl$, über, dessen normale Struktur sich aus der Überführung in die normale Phenylvaleriansäure, $C_6H_5.(CH_2)_4.CO_2H$, über das Nitril $C_6H_5.(CH_2)_4.CN$, hinweg ergibt. Das Phenylvaleriansäurenitril endlich gibt bei der Reduktion ein Phenylamylamin, mit welchem das bei der Aluminiumchlorid-Kondensation entstehende sich ganz identisch erweist, so daß die Friedel-Craftssche Reaktion beim Chloramyl-benzamid in der Tat ohne Veränderungen der Kohlenstoffkette verläuft. Wie das Phenylbutyl-benzamid, so wird auch das Phenylamyl-benzamid durch Chlorphosphor sehr glatt in Phenylamylchlorid, $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$, verwandelt, und daraus ergibt sich erstens die Möglichkeit einer weiteren Reihe von Synthesen in der Phenylpentan-Reihe und zweitens die sichere Aussicht, auf dem oben skizzierten Wege auch in das Gebiet der Phenylhexan-Verbindungen und wohl der noch höheren Homologen eindringen zu können. Das ist wichtig, weil das 6-Chlorhexylbenzamid und 7-Chlorheptylbenzamid zu schwer zugängliche Körper sind [1]), um analog dem Chloramyl-benzamid als Ausgangsmaterial zu dienen. Auch das δ-Chlorbutylbenzamid, $Cl.(CH_2)_4.NH.CO.C_6H_5$, das sich möglicherweise noch gut für eine Reaktion mit Aluminiumchlorid eignen wird, ist momentan bei der Schwerzugänglichkeit des Pyrrolidins, aus dem es leicht durch Aufspaltung entsteht, zu schwer zu beschaffen, so daß fürs erste das Chlorpropylbenzol das Ausgangsmaterial für Verbindungen der Phenylbutan-Reihe abgeben muß. Ich habe mir unter diesen Umständen die Frage vorgelegt, ob nicht außer dem Hydrozimtalkohol, welcher bisher zur Darstellung des Phenylpropylchlorids diente, noch eine andere Quelle dafür ausfindig gemacht werden kann, und fand denn auch eine solche in einem scheinbar weitab liegenden Produkt, nämlich im Tetrahydro-chinolin: wird das Aufspaltungsprodukt des Benzoyltetrahydrochinolins, das *o*-γ-Chlorpropyl-benzanilid, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$ [2]), verseift und das salzsaure Salz des Chlorpropyl-anilins, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.NH_2$, HCl, mit Natriumnitrit und Zinnchlorür behandelt, so geht es in vorzüglicher Ausbeute in Chlorpropyl-benzol über. Da die Operationen sich alle glatt mit größeren Substanzmengen durchführen lassen und eine Reinigung der Zwischenprodukte unnötig ist, so scheint diese Methode, *die eine vollständige Herauslösung des Stickstoffs aus dem Chinolin-Molekül ermöglicht* und im Augenblick wohl mehr theoretisches Interesse bietet, auch zu einer praktisch wertvollen werden zu können, sobald der heute noch hohe Preis des Tetrahydrochinolins eine Ermäßigung erfahren haben wird.

---

[1]) Diese Berichte **38**, 2340 [1905]. [2]) Diese Berichte **37**, 2920 [1904].

I. Verbindungen der Phenyl-propan-Reihe.

γ-Chlorpropyl-benzol, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_5$, aus Tetrahydrochinolin.

Die Aufspaltung des benzoylierten Tetrahydrochinolins zum *o*-γ-Chlorpropyl-benzanilid und die Verseifung des letzteren zum Chlorpropylanilin sind schon früher[1]) genau beschrieben worden. Zum Zweck der Eliminierung der Amidogruppe braucht man das rohe, etwas gelb gefärbte Chloramid, wie man es durch Erhitzen von Benzoyltetrahydrochinolin mit Chlorphosphor und Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser und Alkohol erhält, nicht weiter zu reinigen. Man saugt es ab, eliminiert den Benzoesäure-Rest durch Erhitzen mit Salzsäure, filtriert von der Benzoesäure, dampft zur Trockne und kann das zurückbleibende, in der Regel noch grunlichbraun gefärbte Chlorhydrat des Chlorpropyl-anilins direkt der Diazotierung unterwerfen. 50 g des Salzes werden in Wasser gelöst, 35 g konzentrierte Salzsäure und eine Lösung von 20 g Natriumnitrit unter Kühlung zugesetzt, die diazotierte Flüssigkeit in eine gekühlte Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser gegossen und hierzu eine alkalische Lösung von 125 g Zinnchlorür langsam zugesetzt. Nach beendeter Reaktion nimmt man das abgeschiedene Öl in Äther auf, verdunstet den Äther und behandelt den Rückstand mit Wasserdampf. Hierbei verflüchtigt sich, während nur geringe gefärbte Verunreinigungen zurückbleiben, das Chlorpropyl-benzol als farbloses, intensiv, aber nicht unangenehm riechendes Öl, welches übereinstimmend mit den Angaben von Errera[2]) bei 219—220°, unter 21 mm Druck bei 110°, vollständig überdestilliert und sich als rein erweist.

0.1827 g Sbst.: 0.4710 g CO_2, 0.1240 g H_2O. — 0.2476 g Sbst.: 0.2300 g AgCl.

$C_6H_5.(CH_2)_3.Cl.$	Ber.	C 69.9, H 7.12, Cl 22.98.
	Gef.	» 70.3, » 7.52, » 22.98.

Die Ausbeute beträgt 27 g, d. h. ca. 75 % der Theorie. Daß in der Verbindung die normale Propylkette des Tetrahydrochinolins noch enthalten ist, folgt aus der weiter unten beschriebenen Umwandlung in die γ-Phenylbuttersäure.

Bezüglich der Umwandlung des Hydrozimtalkohols in Chlorpropyl-benzol ist kürzlich von Rupe und Bürgin[3]) die Angabe gemacht worden, daß sie mit Schwierigkeiten verbunden ist, indem Salzsäure in der Kälte gar nicht, beim Erwärmen nur in geringem

---

1) Diese Berichte **37**, 2920 [1904]; **38**, 850 [1905].

2) Gazz. chim. Ital. **16**, 322.

3) Diese Berichte **43**, 177 [1910].

Maße das Hydroxyl durch Chlor ersetzt. Offenbar haben Rupe und Bürgin bei zu niedriger Temperatur gearbeitet: bei Anwendung der drei- bis vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure findet bei 140—150° eine vollständige Umwandlung des Alkohols in das Chlorid statt, wie dies übrigens schon früher Errera (loc. cit.) nachgewiesen hat.

γ-Jodpropyl-benzol, $J.(CH_2)_3.C_6H_5$,

läßt sich aus dem Chlorid durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Jodnatrium in alkoholischer Lösung bereiten. Das durch Wasser abgeschiedene Öl liefert beim Fraktionieren unter 20 mm Druck von 120—135° einen kleinen Vorlauf, der neben dem Jodid noch etwas Chlorid enthält, dann destilliert bei 137—140° nur einen geringen Rückstand hinterlassend, das Jodid als schwere, farblose, sich beim Stehen schwach rötlich färbende Flüssigkeit über.

0.1855 g Sbst.: 0.1755 g AgJ.

$C_6H_5.(CH_2)_3.J$. Ber. J 51.62. Gef. J 51.13.

Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 115 g aus 100 g Chlorid, d. h. beinahe 75% der Theorie.

Etwas umständlicher ist die Darstellung von γ-Brompropylbenzol aus dem Chlorid. Aus dem Hydrozimtalkohol läßt sich das Bromid direkt, sei es durch Behandlung mit Bromphosphor, wie es Rupe und Bürgin getan haben, sei es durch mehrstündiges Erhitzen mit dem doppelten Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure auf 105° erhalten. Das letztere Verfahren ist übrigens rationeller, da es fast quantitative Ausbeuten liefert, während bei Rupe und Bürgin die Ausbeute 83% beträgt. Um aber vom Chlorpropylbenzol, wie man es aus Tetrahydrochinolin erhält, zum gebromten Produkt zu gelangen, ist es notwendig, erst das Chlor durch den Rest $.OC_6H_5$ zu ersetzen und dann mit Bromwasserstoffsäure zu verseifen. Der

Phenylpropyl-phenyl-äther, $C_6H_5.(CH_2)_3.OC_6H_5$,

der sich durch mehrstündiges Kochen des Chlorids mit stark überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung in quantitativer Ausbeute bildet, destilliert unter 17 mm Druck bei 182—183° als vollkommen farblose, zähe Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch und erstarrt auch bei längerer Abkühlung nicht.

0.1557 g Sbst.: 0.4837 g CO_2, 0.1103 g H_2O.

$C_6H_5.(CH_2)_3.OC_6H_5$. Ber. C 84.9, H 7.54.

Gef. » 84.7, » 7.87.

Das aus ihm durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure hervorgehende

γ-Brompropyl-benzol, $Br.(CH_2)_3.C_6H_5$,

zeigt unter 17 mm Druck den Sdp. 118—119°,

0.2868 g Sbst.: 0.2718 g AgBr.

$C_6H_5.(CH_2)_3.Br$. Ber. Br 40.2, Gef. Br 40.3.

was mit der Angabe von Rupe und Bürgin übereinstimmt, die unter 17 mm Druck 109° fanden.

Nicht bestätigen kann ich dagegen die auffallende Angabe der beiden Chemiker, daß sich das Bromid in Äther schwer löst; es wird im Gegenteil von Äther genau so leicht wie jedes andere Bromalkyl aufgenommen.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, führt die

Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid auf den γ-Chlorpropyl-phenyl-äther, $Cl.(CH_2)_3.OC_6H_5$,

nicht zur Bildung größerer Mengen des Phenylpropyl-phenyl-äthers. Wenn man den gechlorten Äther mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid und etwa der zehnfachen Menge Benzol durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad umsetzt und nach Zusatz von Eiswasser mit Wasserdampf destilliert, so verflüchtigt sich neben dem Benzol und viel Phenol in einer geringen Menge (ca. 5 g aus 15 g Chloräther) eine chlorfreie, bei ca. 185° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung von der des Allyl-phenyl-äthers nicht sehr entfernt ist, deren Geruch aber kein so angenehmer, sondern etwas beißend ist, so daß die Verbindung jedenfalls noch Verunreinigungen enthält. Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation, dessen Menge nicht größer als die des Destillats ist, stellt eine braune, etwas zähe Flüssigkeit dar, die beim Destillieren im Vakuum zum geringen Teil in der Gegend des Siedepunktes vom Phenylpropyl-phenyl-äther (185—195° unter 17 mm), zum größeren Teil bei höherer Temperatur (195—220°) und zwar unter geringer Zersetzung übergeht. An dem Ergebnis läßt sich weder durch kürzere Einwirkung des Aluminiumchlorids, noch durch Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff, noch durch Veränderung der Menge des Benzols etwas bessern, so daß eine Darstellung des Phenylpropyl-phenyl-äthers auf diesem Wege ziemlich aussichtslos erscheint. Auffallend ist die reichliche Abspaltung von Phenol, wenn man bedenkt, daß Phenoläther, wenn sie als aromatische Komponente bei der Friedel-Craftsschen Reaktion auftreten, kaum verseift werden.

γ-Brompropyl-phthalimid, Benzol und Aluminiumchlorid treten mit einander energisch in Reaktion, wenn man sie auf dem Wasserbad anwärmt. Das Aluminiumchlorid zerfließt erst, indem sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbt, zu einer zähen Masse, die aber bei weiterem Kochen zu einer festen Kruste am Boden des Kolbens erstarrt. Behandelt man sie mit Wasser und verdünnter Säure, so wird, indem Aluminium in Lösung geht, das bromhaltige Imid in nahezu theoretischer Menge und reiner Form in Freiheit gesetzt.

γ-Phenyl-buttersäurenitril, $C_6H_5.(CH_2)_3.CN$.

Beim Erwärmen mit 2 Mol. Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung wird im Phenylpropyljodid sehr schnell das Jod durch Cyan

ersetzt. Man fällt, nachdem die Umsetzung zu Ende ist, das Nitril mit Wasser, nimmt in Äther auf, wäscht mehrere Male mit Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert. Es destilliert mit einem nur geringen Vor- und Nachlauf zwischen 142° und 145° unter 16 mm Druck über und stellt eine wasserhelle, recht intensiv riechende Flüssigkeit dar.

0.1644 g Sbst.: 0.4981 g CO_2, 0.1185 g H_2O.

$C_6H_5.(CH_2)_3.CN$. Ber. C 82.76, H 7.6.
Gef. » 82.63, » 8.0.

Aus 100 g Jodpropylbenzol erhält man neben 7 g Vor- und Nachlauf, die aber auch aus fast reinem Cyanid bestehen, 51 g des analysenreinen Körpers, was einer nahezu theoretischen Ausbeute entspricht.

Durch längeres Kochen mit überschüssigem wäßrig-alkoholischem Kali oder durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 110° wird das Nitril vollständig zur γ-Phenyl-buttersäure verseift, die beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung sofort fest ausfällt und nach dem Trocknen auf Ton den richtigen Schmelzpunkt (52°) zeigt.

0.1445 g Sbst.: 0.3871 g CO_2, 0.0985 g H_2O.

$C_6H_5.(CH_2)_3.CO_2H$. Ber. C 73.17, H 7.31.
Gef. » 73.06, » 7.57.

II. Verbindungen der Phenyl-butan-Reihe.

Den Ausgangspunkt fur die Verbindungen der Phenylbutan-Reihe stellt das γ-Phenylbuttersäurenitril dar, welches sich mit Natrium und Äthylalkohol zum γ-Phenylbutylamin reduzieren läßt. Dabei zeigt sich, daß die Ausbeute in einem bis jetzt selten beobachteten Grade von der Trockenheit des Alkohols abhängt: verwendet man absoluten Alkohol, den man nur durch Destillieren über Natrium getrocknet hat, so werden bloß 25 % des Nitrils reduziert, 75 % dagegen zum Amid der Phenylbuttersäure und zur Säure selbst verseift; besser wird die Ausbeute an dem Amin, wenn man den Alkohol außerdem noch mehrere Tage über metallischem Calcium stehen läßt, und sie erreicht 70 %, wird also zu einer ganz zufriedenstellenden, wenn man das Trocknen über Calcium auf mehrere Wochen ausdehnt.

Zur Darstellung von

δ-Phenyl-butylamin, $C_6H_5.(CH_2)_4.NH_2$,

löst man das γ-Phenylpropylcyanid in der fünfzigfachen Menge Alkohol, setzt in schnellem Tempo das doppelte Gewicht Natrium zu und treibt nach dem Auflösen des letzteren den Alkohol mit Wasserdampf ab. Um die kleine Menge Base, die sich mit verflüchtigt, zu gewinnen, dampft man das Destillat nach dem Ansäuern ein, löst den Rückstand in Wasser und vereinigt mit dem Rückstand der Wasserdampf-Destillation. Man äthert aus, entzieht dem Äther

das Phenylbutylamin durch verdünnte Säure und setzt es wieder mit Alkali in Freiheit. Aus dem im Äther zurückbleibenden Gemenge von Phenylbuttersäurenitril und Phenylbuttersäureamid kann der größere Teil des ersteren durch Destillation wiedergewonnen werden.

Das Phenylbutylamin destilliert unter 17 mm Druck bei 123—124° als eine ganz farblose Flüssigkeit von nur schwachem Geruch, löst sich kaum in Wasser, ist mit Wasserdampf wenig flüchtig und zieht an der Luft viel langsamer, als z. B. Benzylamin und die rein aliphatischen Amine, Wasser und Kohlensäure an.

0.1828 g Sbst.: 0.5442 g CO_2, 0 1653 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 13.7 ccm N (26°, 747 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_4.NH_2$. Ber. C 80.53, H 10.07, N 9.4.
Gef. » 80.17, » 10.11, » 9.7.

Das Platindoppelsalz ist auch in heißem Wasser wenig löslich und krystallisiert in hellen, glänzenden Kryställchen, die sich etwas oberhalb 180° schwärzen und bei 205° unter Aufschaumen zersetzen.

0.1802 g Sbst.: 0.0495 g Pt.

$[C_6H_5.(CH_2)_4.NH_2, HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 27 55. Gef. Pt 27.47.

Das Pikrat löst sich spielend leicht in Alkohol; aus der mit viel Äther versetzten alkoholischen Lösung krystallisiert es beim Verdunsten in schönen gelben Blättchen vom Schmp. 125°.

Das bei der erschöpfenden Methylierung entstehende Jodmethylat des Phenylbutylamins ist spielend leicht löslich in Chloroform, mäßig in kaltem Alkohol und wird auch von kaltem Wasser nur wenig aufgenommen: es krystallisiert beim Erkalten der heißen, wäßrigen Lösung in schön ausgebildeten, langen, derben Nadeln vom Schmp. 191—192°.

0.1900 g Sbst.: 0.1403 g AgJ.

$C_6H_5.(CH_2)_4.N(CH_3)_3J$. Ber. J 39.82. Gef. J 39.9.

Die Benzoylverbindung zeigt im Gegensatz zum Benzoylphenylpropylamin[1]) und Benzoylphenylamylamin (vergl. Abschnitt III) und in Anlehnung an das gleichfalls eine paare Anzahl von Methylengruppen enthaltende Benzoylphenyläthylamin[2]) eine große Tendenz zum Krystallisieren. Sie scheidet sich bei der Darstellung nach Schotten-Baumann sofort fest ab und krystallisiert aus Alkohol in der Kälte in prachtvollen, glänzenden Krystallnadeln vom Schmp. 83.5°.

0.1845 g Sbst.: 0.5475 g CO_2, 0.1321 g H_2O. — 0.1782 g Sbst.: 9.1 ccm N (23°, 748 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_4.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 80.63, H 7.5, N 5.53.
Gef. » 80.93, » 7.9, » 5.62.

[1]) Senfter und Tafel, diese Berichte **27**, 2309 [1894].

[2]) Diese Berichte **26**, 1907 [1893].

δ-Chlorbutyl-benzol, $C_6H_5.(CH_2)_4.Cl$.

Wie die Benzoylderivate der phenoxylierten Fettbasen, $C_6H_5O.(CH_2)_x.NH.CO.C_6H_5$[1]), läßt sich das Benzoylphenylbutylamin, nachdem es durch Phosphorpentachlorid in das Imidchlorid verwandelt worden ist, bei höherer Temperatur spalten:

$$C_6H_5.(CH_2)_4.NH.CO.C_6H_5 \xrightarrow{PCl_5} C_6H_5.(CH_2)_4.N:C(Cl).C_6H_5$$
$$\longrightarrow C_6H_5.(CH_2)_4.Cl + N:C.C_6H_5,$$

und die Versuchsanordnung ist hier eine ebenso einfache: Man schmilzt in einem mit Steigrohr und Chlorcalcium-Verschluß versehenen Destillierkolben das Amid mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen und unterwirft die resultierende, klare, gelb gefärbte Flüssigkeit der Destillation unter gewöhnlichem Druck; erst destilliert Phosphoroxychlorid über, dann steigt die Temperatur auf 180°, und es verflüchtigt sich bei 230° ein Gemenge von Benzonitril und Chlorbutylamin, welches bis fast zum letzten Tropfen wasserhell bleibt. Im Kolben bleibt eine unbedeutende Menge (ca. 9 g aus 100 g Amid) eines harzigen Rückstandes. Das Destillat wird in der üblichen Weise zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Eiswasser, dann mit warmem Wasser behandelt, das Gemenge von Nitril und Phenylbutylchlorid in Äther aufgenommen, und — da sich eine Trennung durch fraktionierte Destillation nicht durchführen läßt — das Nitril durch Erhitzen mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure verseift. Man kann dabei, ohne eine Zersetzung des Chlorids zu befürchten, mit der Temperatur auf 160° heraufgehen und so die Verseifung in mehreren Stunden bewerkstelligen, während sie bei niederen Temperaturen eine bedeutend längere Zeit beansprucht. Das nach dem Entfernen der Benzoesäure mit Alkali zurückbleibende Chlorid siedet unter 17 mm Druck bei 122—123° ohne Vorlauf und nennenswerten Rückstand und stellt eine farblose, angenehmer als das Chlorpropylbenzol riechende Flüssigkeit dar.

0.1678 g Sbst.: 0.4405 g CO_2, 0.1230 g H_2O. — 0.1515 g Sbst.: 0.1292 g AgCl.

$C_6H_5.(CH_2)_4.Cl$. Ber. C 71.21, H 7.71, Cl 21.07.
Gef. » 71.59, » 8.24, » 21.10.

Aus 100 g Benzoylphenylbutylamin erhält man 47 g Phenylbutylchlorid, d. h. 75 % der Theorie, und da für die Darstellung von 100 g Phenylbutylbenzamid annähernd 95 g Chlorpropylbenzol erforderlich sind, so kann man sagen, daß die Verlängerung der aliphatischen Kette im Phenylpropylchlorid um eine Methylengruppe sich mit der recht guten Ausbeute von 50 % bewerkstelligen läßt. Da sich das-

[1]) Vergl. diese Berichte 38, 956 [1905].

selbe Verhältnis beim Übergang von $C_6H_5.(CH_2)_4.Cl$ in $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$ wiederfindet, so ist zu hoffen, daß auch bei der Synthese der höheren Homologen die Ausbeuten keine viel schlechteren sein werden.

δ-Jodbutyl-benzol, $J.(CH_2)_4.C_6H_5$,

kann aus dem Chlorid in der üblichen Weise mit Hilfe von Jodnatrium dargestellt werden und siedet, abgesehen von einem kleinen noch chlorhaltigen Vorlauf, der Hauptmenge nach unter 15 mm Druck bei 148—151°.

0.2396 g Sbst.: 0.2136 g AgJ.

$C_6H_5.(CH_2)_4.J$. Ber. J 48.8. Gef. J 48.2.

Bei der Destillation scheint eine ganz geringe Zersetzung stattzufinden.

δ-Phenyl-valeriansäurenitril, $CN.(CH_2)_4.C_6H_5$,

kann direkt aus dem noch etwas chlorhaltigen Rohprodukt der Einwirkung von Jodnatrium auf Chlorbutylbenzol in halogenfreiem Zustande gewonnen werden, wenn man das Jodid mit Cyankalium ($2^1/_2$ Mol.) 6—8 Stdn. in alkoholisch-wäßriger Lösung kocht. Beim Destillieren im Vakuum (17 mm) steigt die Temperatur sehr schnell auf 157° und von da bis 161° destilliert das Nitril als farbloses, nicht erstarrendes, durchdringend riechendes Öl, während im Destillierkolben eine ganz kleine Menge des weiter unten beschriebenen Amids zurückbleibt.

0.1678 g Sbst.: 0.5082 g CO_2, 0.1285 g H_2O. — 0.1548 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 752 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_4.CN$.	Ber. C 83.01,	H 8.17,	N 8.80.
	Gef. » 82.60,	» 8.51,	» 8.78.

Beim Kochen mit viel überschüssigem Alkali in alkoholisch-wäßriger Lösung wird das Nitril glatt zur normalen δ-Phenyl-valeriansäure verseift, die durch Säuren als schnell erstarrendes Öl ausfällt und aus heißem Wasser in schneeweißen, silberglänzenden Blättchen vom richtigen Schmp. 58—59° krystallisiert.

0.1738 g Sbst.: 0.4710 g CO_2, 0.1267 g H_2O.

$C_6H_5.(CH_2)_4.CO_2H$.	Ber. C 74.15,	H 7.86.
	Gef. » 73.90,	» 8.10.

Daraus folgt, daß die Chlorphosphor-Destillation auch beim Phenylbutylamin, wie in allen anderen, bisher untersuchten Fällen, keine Veränderung der Kohlenstoffkette bewirkt.

Durch Anwendung von weniger Alkali und kurzes Kochen läßt sich die Verseifung des Nitrils beim Amid aufhalten; auf Zusatz von

Wasser zur alkoholisch-wäßrigen, alkalischen Lösung erhält man ein Öl, das zum größten Teil erstarrt und nach dem Abpressen auf Ton das reine, bei 109° schmelzende δ-**Phenyl-valeriansäureamid** darstellt.

0.1557 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 751 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_4.CO.NH_2$. Ber. N 7.9. Gef. N 8.01.

III. Verbindungen der Phenyl-pentan-Reihe.

Zu Verbindungen der Phenylpentan-Reihe kann man, wie in der Einleitung erwähnt, entweder vom Phenylvaleriansäurenitril oder vom ε-Chloramylbenzamid aus gelangen. Der letztere Weg ist der bei weitem einfachere und gestattet eine ungemein ergiebige Synthese des Benzoyl-phenyl-amylamins, $C_6H_5.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, und des ε-Chloramyl-benzols, $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$.

Wenn man Benzoyl-ε-chloramylamin, $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.Cl$, mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid und etwa der zehnfachen Menge Benzol zusammenbringt und auf dem Wasserbade anwärmt, so setzt alsbald eine ungemein energische Reaktion ein, indem sich die Flüssigkeit dunkelbraun färbt und Ströme von Salzsäure entweichen. Man vervollständigt die Umsetzung durch weiteres mehrstündiges Erwärmen zum schwachen Sieden, gießt den Kolbeninhalt auf Eis und treibt das unverbrauchte Benzol mit Wasserdampf ab. Das im Rückstand bleibende, dunkle, zähflüssige Öl ist in der Regel halogenfrei, stellt nahezu reines Benzoyl-phenyl-amylamin dar und kann, nachdem es in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet worden ist, zur Darstellung von Chloramylbenzol direkt Verwendung finden. Die Ausbeute beträgt auch bei Verarbeitung von größeren Mengen Chloramylbenzamid (etwa 100 g) gegen 90 % der Theorie.

Zur Analyse wurde eine kleine Probe der schnellen Destillation im Vakuum unterworfen: nach einem geringfügigen Vorlauf destilliert die Hauptmenge bei 273—275° unter 15 mm Druck über, und erst zum Schluß machen sich Zersetzungserscheinungen bemerkbar. Das Destillat stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, die recht genau stimmende Analysenwerte ergab,

0.2057 g Sbst.: 0.6070 g CO_2, 0.1481 g H_2O.

$C_6H_5.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 80.9, H 7.90.
Gef. » 80.6, » 8.05,

aber im Gegensatz zu dem Benzoylierungsprodukt des ganz reinen Phenylamylamins (vergl. weiter unten) beim Stehen nicht erstarrte. Ich messe indessen diesem Umstand keine besondere Bedeutung bei, da auch das aus ganz reiner Base gewonnene Benzoylprodukt wenig kry-

stallisationsfreudig ist und bei dem niedrigen Schmelzpunkt durch ganz kleine Beimengungen offenbar am Festwerden stark verhindert werden kann. Das

ε-Phenyl-amylamin, $C_6H_5.(CH_2)_5.NH_2$,

kann aus dem Rohprodukt der Umsetzung zwischen Benzol, Chloramylbenzamid und Aluminiumchlorid durch Verseifung mit Salzsäure im Rohr gewonnen werden und stellt, wenn man es in der üblichen Weise in Freiheit setzt, eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die wie das niedere Homologe nur schwach basischen Geruch besitzt, unter 15 mm bei 131° siedet, mit Wasserdampf nur wenig flüchtig ist und aus der Luft nur langsam Kohlensäure und Wasser anzieht.

0.2102 g Sbst.: 0.6237 g CO_2, 0.2013 g H_2O. — 0.1703 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 766 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_5.NH_2$. Ber. C 80.98, H 10.43, N 8.59.
Gef. » 80.75, » 10.8, » 8.52.

Ein Produkt von ganz entsprechendem Siedepunkt (137° unter 18 mm Druck) erhält man, wenn man Phenylvaleriansäurenitril mit Natrium und trocknem Alkohol in genau derselben Weise reduziert wie das beim Nitril der Phenylbernsteinsäure angegeben worden ist, und das basische Produkt der Reduktion, dessen Menge auch ca. 70% der Theorie beträgt, auf analogem Wege herausarbeitet.

0.1694 g Sbst.: 0.5027 g CO_2, 0.1675 g H_2O.

$C_6H_5.(CH_2)_5.NH_2$. Ber. C 80.98, H 10.43.
Gef. » 80.93, » 10.75.

Beide Basen liefern identische Salze und dasselbe Produkt bei der erschöpfenden Methylierung, so daß die Derivate im Folgenden nicht getrennt beschrieben zu werden brauchen; die Bezifferung I bei den Analysenzahlen bezieht sich auf das Produkt der Friedel-Craftsschen Reaktion, Bezifferung II auf die auf reduktivem Wege gewonnene Base.

Das Platinsalz fällt in wäßriger Lösung fest aus, löst sich etwas, aber nicht sehr reichlich in heißem Wasser und fällt beim Erkalten in kleinen Blättchen aus, die sich bei 200° zu schwärzen beginnen und etwas unterhalb 220° unter Aufschäumen zersetzen.

I. 0.1152 g Sbst.: 0.0302 g Pt. — II. 0.1375 g Sbst.: 0.0364 g Pt.

$[C_6H_5.(CH_2)_5.NH_2, HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.49. Gef. Pt I. 26.25, II. 26.47.

Das Pikrat ist, wie in der Phenylbutyl-Reihe in Alkohol und alkoholhaltigem Äther leicht löslich. In ganz trocknem Äther scheidet es sich bei größerer Konzentration sofort fest ab, erweicht bei 150° und schmilzt bei 152—153°.

II. 0.1270 g Sbst.: 15.7 ccm N (19°, 763 mm).

$C_6H_5.(CH)_5.NH_2, C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 14.5. Gef. N 14.3.

Beim erschöpfenden Methylieren mit Jodmethyl und Alkali in methylalkoholischer Lösung erhält man nach dem Verdunsten des Methylalkohols und Zusatz von Wasser zum Rückstand das Jodmethylat als festen Körper, der sich auch ohne Übersättigung der Flüssigkeit mit Alkali fast vollständig abscheidet. Die Verbindung ist, wie das analoge Produkt in der Phenylbutan-Reihe, spielend leicht löslich in Chloroform, wenig löslich dagegen in kaltem Alkohol und in kaltem Wasser. Aus Alkohol erhält man es in Form einer verfilzten, schwer filtrierbaren Masse, aus Wasser hingegen in glänzenden weißen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 181°.

I. 0.1994 g Sbst.: 0.1405 g AgJ.

$C_6H_5.(CH_2)_5.N(CH_3)_3.J$. Ber. J 38.14. Gef. J 38.10.

Das nach Umsetzung mit Chlorsilber und Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure ausfallende Platinsalz scheidet sich aus heißem Wasser in feinen hellroten Kryställchen ab, die bei 219° schmelzen.

I. 0.1506 g Sbst.: 0.0356 g Pt. — II. 0.1460 g Sbst.: 0.0346 g Pt.

$[C_6H_5.(CH_2)_5.N(CH_3)_3.Cl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.78. Gef. Pt I. 23.65, II. 23.70.

Die Benzoylverbindung erhält man nach Schotten-Baumann als dickes Öl, das nach mehrtägigem Stehen in der Kälte erstarrt und in allen Lösungmitteln außer in Ligroin leicht löslich ist. Löst man den Körper in Äther, setzt Ligroin bis zur Trübung zu, filtriert und läßt die klare Flüssigkeit langsam bei Zimmertemperatur verdunsten, so scheidet sich das Phenylamylbenzamid in langen zarten Nadeln ab, die bei 60° schmelzen.

0.1177 g Sbst.: 0.3501 g CO_2, 0.0868 g H_2O. — 0.1712 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 753 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 80.9, H 7.86, N 5.24.
Gef. » 81.1, » 8.19, » 5.37.

ε-Chloramyl-benzol, $C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$.

Wie das Benzoylphenylbutylamin, so läßt sich auch das Benzoylphenylamylamin mit Chlorphosphor glatt in Reaktion bringen und zwar kann man, wie oben bemerkt, das rohe Benzoylprodukt, nachdem es bloß gut getrocknet worden ist, zur Umsetzung benutzen. Wenn man es in der auf S. 2846 geschilderten Weise mit Phosphorpentachlorid schmilzt, die gelbe Flüssigkeit bei gewöhnlichem Druck überdestilliert, im Destillat das Phosphoroxychlorid durch kaltes Wasser und das gebildete Benzonitril durch Erhitzen mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 140—150° verseift, dann erhält man nach dem Entfernen der Benzoesäure mit Hilfe von Alkali das neue Chlorid als ein außerordentlich angenehm riechendes Öl, welches unter 18 mm der Hauptmenge nach bei 134° siedet unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes, der innerhalb der nächsten vier Grade übergeht; dabei wird in ganz geringem Betrage Chlorwasserstoff abgespalten, was man sowohl am Geruch im Destillierapparat als auch an den Analysenzahlen merken kann.

0.1658 g Sbst.: 0.4435 g CO_2, 0.1299 g H_2O. — 0.3423 g Sbst.: 0.2650 g AgCl.

$C_6H_5.(CH_2)_5.Cl$. Ber. C 72.33, H 8.2, Cl 19.45.
Gef. » 72.95, » 8.7, » 19.15.

Die Ausbeute beträgt — auf das Benzoylphenylamylamin bezogen — 75% der Theorie, so daß man unter Zuhilfenahme der Friedel-Craftsschen Umsetzung aus 100 g des in größeren Mengen leicht zugänglichen Benzoyl-ε-chlor-amylamins gegen 50 g Phenylamylchlorid darstellen kann. Bei Verarbeitung noch größerer Mengen wird es sich vielleicht empfehlen, um einer Zersetzung des Chlorids möglichst vorzubeugen, die Destillation mit Phosphorpentachlorid, nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, im luftverdünnten Raume fortzusetzen.

Mit überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung setzt sich das Phenylamylchlorid um zum

ε-Phenylamyl-phenyl-äther, $C_6H_5.(CH_2)_5.O.C_6H_5$,

der sich nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf als ein glycerinähnliches, auch beim längeren Stehen nicht fest werdendes Öl absetzt, und unter 14 mm Druck konstant bei 198° siedet.

0.1548 g Sbst.: 0.4809 g CO_2, 0.1197 g H_2O.

$C_6H_5.(CH_2)_5.O.C_6H_5$. Ber. C 85.0, H 8.33.
Gef. » 84.73, » 8.59.

Mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung gekocht, setzt sich das Chlorid in der gewöhnlichen Weise zum

ε-Jodamyl-benzol, $C_6H_5.(CH_2)_5.J$,

um, welches nach dem Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf in öliger Form zurückbleibt und beim Fraktionieren nach einem kleinen, etwas Chlor enthaltenden Vorlauf der Hauptmenge nach unter 20 mm Druck bei 158—165° übergeht; ein kleiner Nachlauf folgt bis 170°.

0.1676 g Sbst.: 0.1428 g AgJ.

$C_6H_5.(CH_2)_5.J$. Ber. J 46.35. Gef. J 46.05.

Daß in dem Jodid die normale Amylkette enthalten ist, die Chlorphosphor-Destillation also auch beim Phenylamylbenzamid ebensowenig wie beim Phenylbutylbenzamid von einer Bindungsverschiebung begleitet ist, ergibt sich daraus, daß sich das Jodamylbenzol beim Zusammenbringen mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin sehr schnell zum Trimethyl-phenylamyl-ammoniumjodid vom Schmp. 181° vereinigt, welches sich mit dem durch erschöpfende Methylierung des Phenylamylamins dargestellten Produkt identisch erweist. Man kann unter diesen Umständen mit großer Sicherheit annehmen, daß die Chlorphosphor-Reaktion auch in ihrer Anwendung auf die Homologen

des Phenylamylamins ohne Veränderungen der Kohlenwasserstoffkette verlaufen wird.

Die Einwirkung von Benzol und Alumiumchlorid auf den ε-Chloramyl-phenyl-äther

führt ebenso wenig wie beim Chlorpropylphenyläther zu dem auf S. 2851 beschriebenen chlorfreien Äther $C_6H_5.(CH_2)_5.O.C_6H_5$. Bei der recht energischen Reaktion entsteht außer Phenol 1. in sehr geringer Menge (ca. 2 g aus 20 g Chloräther) ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges zähes Öl, das im Vakuum ganz inkonstant bei 190—230° (noch einen Rückstand hinterlassend) unter Gelbfärbung übergeht und den gesuchten Äther, wenn überhaupt, nur in ganz geringer Menge enthalten dürfte, und 2. in etwas reichlicherer Menge (ca. 6 g aus 20 g Chloräther) eine mit Wasserdampf flüchtige, unter 16 mm bei 94—98°, unter gewöhnlichem Druck bei 200—212° siedende Verbindung von schwachem Geruch, deren Zusammensetzung annähernd der Formel $C_6H_5.C_5H_9$ entspricht. (Ber. C 90.41, H 9.59. Gef. C 89.6, H 9.83.) Mit dem Phenylamylen $C_6H_5.(CH_2)_3.CH:CH_2$, welches aus Phenylamyl-trimethylammoniumhydroxyd bei der Destillation in geringer Menge erhalten wird und demnächst in anderem Zusammenhang beschrieben werden soll, scheint die Verbindung nicht identisch zu sein, da sie weniger intensiv riecht und ca. 20° höher siedet, und es ist bei der Inkonstanz des Siedepunktes überhaupt fraglich, ob man es in ihr mit einem einheitlichen Körper zu tun hat.

Ein Produkt von ganz ähnlichem Siedepunkt und annähernd derselben Zusammensetzung bildet sich (und war in etwa derselben Ausbeute), wenn man α,ε-Dichlor- oder -Dibrompentan mit Aluminiumchlorid und Benzol umsetzt. Daneben entsteht ein im Vakuum von 180° ab in weiten Grenzen siedendes dickes Öl, welches, nachdem ein Teil abdestilliert worden ist, partiell fest wird und allem Anschein nach die Produkte der Einwirkung mehrerer Moleküle Benzol und Dihalogenpentan aufeinander enthält. Dieses Resultat erscheint recht unerwartet, wenn man bedenkt, daß Äthylenchlorid und auch Chloride zweibasischer Fettsäuren[1]) sich mit Benzol und Aluminiumchlorid recht glatt zu Verbindungen mit zwei endständigen Phenylresten umsetzen. Es zeigt aber jedenfalls, daß für die Synthesen in der Phenylpentan-Reihe die Dihalogenpentan-Verbindungen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion nicht in Betracht kommen.

Hrn. Dr. F. Risse, der mich bei der Ausführung der vorliegenden Untersuchung mit Ausdauer unterstützt hat. möchte ich auch an dieser Stelle bestens danken. Zu großem Dank bin ich auch der Firma Schimmel & Co. in Leipzig für die Überlassung einer größeren Quantität reinen Hydrozimtalkohols verbunden.

[1]) Vom Succinyl- bis zum Azelainsäurechlorid. Vergl. die neueren Arbeiten von Etaix, Ann. chim. phys. [7] **9**, 372.

452. J. v. Braun: Zur Kenntnis der cyclischen Imine.

(IV. Mitteilung: Konstitution des Hexamethylen-imins und die Einwirkung von 1.6-Dijod-hexan auf Basen.)

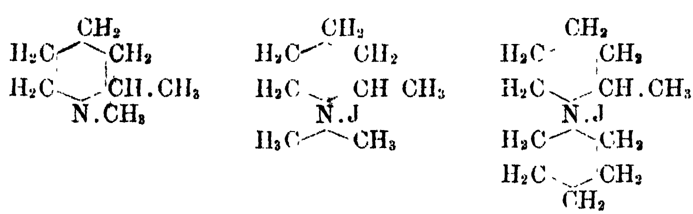
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Nachdem ich vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit A. Steindorff gezeigt hatte, daß das ξ-Chlor- (resp. ξ-Brom-)hexylamin, $Cl.(CH_2)_6.NH_2$, beim Ringschluß neben höhermolekularen Produkten eine sekundäre Base $C_6H_{12}:NH$ bildet, die wir als das zu erwartende siebengliedrige Hexamethylenimin ansprachen¹), lag es nahe zu untersuchen, wie sich 1.6-Dihalogenderivate des Hexans primären und sekundären Basen gegenüber verhalten: ob sie hierbei wenigstens teilweise, wie man wohl erwarten durfte, Ringkörper mit sieben Gliedern liefern, oder ob sie in anderer Weise reagieren. Ich bin erst in letzter Zeit dazu gekommen, diese Versuche genau durchzuführen, und kam dabei zu einem nicht vorauszusehenden Resultat: Ich fand nämlich, daß sowohl Methylamin, als auch Anilin, Dimethylamin und Piperidin mit 1.6-Dijodhexan, welches mit ihnen sehr leicht reagiert, auch nicht spurenweise Derivate des Hexamethylenimins bilden; der größere Teil von ihnen wird so verändert, daß Derivate des 1.6-Diaminohexans:

$$[CH_3.NH.(CH_2)_6.NH.CH_3,\ (CH_3)_2N.(CH_2)_6.N(CH_3)_2,$$
$$C_6H_5.NH.(CH_2)_6.NH.C_6H_5 \text{ und } C_5H_{10}{>}N.(CH_2)_6.N{<}C_5H_{10}]$$

und auch noch höher molekulare Verbindungen entstehen; daneben reagieren sie mit dem Dijodhexan zwar monomolekular, liefern aber dabei unter Ringverengerung Derivate des α-Pipecolins:



Meine frühere Auffassung der Konstitution des Hexamethylenimins wird natürlich durch dieses Resultat wesentlich gestützt: denn wenn die gebromte Base $Br.(CH_2)_6.NH_2$ nicht imstande wäre, die Kette zu einem Siebenring zu schließen, so müßte sie analog den eben angeführten Fällen das α-Pipecolin-Ringsystem bilden, was aber, wie seinerzeit genau bewiesen wurde, nicht der Fall ist. — Trotz

¹) Diese Berichte 38, 1083 [1905].

diesem indirekten Beweis schien es mir wichtig, für die Konstitution meines Hexamethylenimins auch einen direkten Beweis zu erbringen, besonders da in Bezug auf seine siebengliedrige Struktur von anderer Seite in den letzten Jahren Zweifel geäußert worden sind: so fassen es Blaise und Houillon[1]) ohne zwingende experimentelle Gründe als ein äthyliertes Pyrrolidin auf, während sie als wahres Ringhomologes des Piperidins diejenige isomere Verbindung ansehen, welche Wallach vorher schon[2]) unter den Reduktionsprodukten des Cyclohexanonisoxims aufgefunden hatte. Diese letztere Auffassung, die z. B. auch Bargellini[3]) teilt, ist um so merkwürdiger, als Wallach selbst im Jahre 1905 bei einer durch meine Synthese des Hexamethylenimins veranlaßten Neuuntersuchung seiner Base feststellen konnte[4]), daß sie gar nicht sekundärer, sondern primärer Natur ist und im wesentlichen aus Hexahydro-anilin besteht.

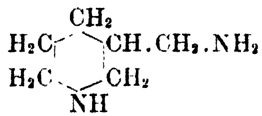
Daß nun das Umwandlungsprodukt des Bromhexylamins in der Tat einen Siebenring enthält, ließ sich jetzt mit Sicherheit zeigen, und zwar dadurch, daß es gelang, die darin enthaltene Hexamethylenkette herauszuschälen und in Form des wohlbekannten 1.6-Diphenoxyhexans, $C_6H_5O.(CH_2)_6.OC_6H_5$, zu fassen, ein Abbau, der sich durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Benzoylhexamethylenimin durchführen ließ und an der Verknüpfung der Atome in der Base keinen Zweifel mehr läßt.

Das Hexamethylenimin entsteht aus Bromhexylamin neben komplizierteren Umwandlungsprodukten nur in geringer Menge. Es ist nun interessant, daß, während die Substitution am Stickstoff die Siebenringbildung so erschwert, daß sich dieser Ring gar nicht mehr bildet, eine Alkylierung des zum Stickstoff benachbarten Kohlenstoffatoms sie erleichtert: denn das α-Methyl-hexamethylenimin, welches jüngst von Gabriel[5]) in eleganter Weise synthetisiert worden ist, bildet sich aus dem Amidoketon, $CH_3.CO.(CH_2)_5.NH_2$, durch Reduktion (also offenbar durch Anhydrisierung der zugehörigen Oxybase) in sehr guter Ausbeute. Daraus darf man vielleicht den Schluß ziehen, daß auch das von Bargellini (loc. cit.) erhaltene Imin, dem er die Konstitution

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2.CH(CH_3) \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad > NH \\ C_6H_5.CH.CH_2.CH(CH_3) \end{array}$$

erteilt, ohne sie experimentell zu stützen, in der Tat ein Derivat des Hexamethylenimins ist. Auf der anderen Seite scheint mir eine gewisse Analogie zu der Bildung von α-Pipecolinderivaten aus Dijodhexan und Aminen in der vor längerer Zeit

[1]) Compt. rend. **142**, 1541 [1906]. [2]) Ann. d. Chem. **324**, 292 [1902].
[3]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **16**, II, 344 [1907].
[4]) Ann. d. Chem. **343**, 45 [1905]. [5]) Diese Berichte **42**, 1259 [1909].

schon von Gabriel und Weiner[1]) untersuchten extramolekularen Veränderung des γ-Brompropylamins, $Br.(CH_2)_3.NH_2$, vorzuliegen: neben dem Produkt der intramolekularen Alkylierung (dem Trimethylenimin) entsteht nämlich aus der gebromten Base ein bimeres Produkt $C_6H_{14}N_2$, das aber mit dem (auf anderem Wege[2]) erhaltenen) *Bis*-Trimethylenimin, $NH\begin{matrix}<(CH_2)_3>\\<(CH_2)_3>\end{matrix}NH$, nicht identisch ist, sondern mindestens ein primäres Stickstoff-Atom enthält; ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß hier primär die achtgliedrige Kohlenstoff-Stickstoff-Kette $Br.(CH_2)_3.NH.(CH_2)_3.NH_2$ entsteht und sich dann aus ihr an Stelle des Achtrings der Sechsring  bildet.

Aufspaltung des Hexamethylen-imins.

Zur Darstellung des Hexamethylenimins wurde der früher benutzte, etwas langwierige Weg eingeschlagen, der sich leider nicht vereinfachen läßt:

1.5-Dibrompentan (600 g) wurde in Bromphenoxypentan, $Br.(CH_2)_5.OC_6H_5$, Phenoxycapronsäurenitril, $C_6H_5O.(CH_2)_5.CN$ und Phenoxyhexylamin, $C_6H_5O.(CH_2)_6.NH_2$, übergeführt, das salzsaure Salz der Base wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt (im ganzen wurden 200 g ganz reinen Chlorhydrats erhalten) und zur Abspaltung des Phenylrestes in Portionen von je 10 g mit je 40 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr 10 Stunden auf 70° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ausäthern des Phenols wurde eingedampft, das bromwasserstoffsaure ζ-Bromhexylamin in Wasser gelöst und mit überschüssigem Alkali versetzt. Bei der nun folgenden Umwandlung der gebromten Base passierte mir ein — bis zum gewissen Grade entschuldbares — Mißgeschick, durch welches leider ein beträchtlicher Teil des Hexamethylenimins verloren ging. Die Wirkung von Alkali auf das Bromhexylamin, die bei kleinen Portionen unter Erwärmung aber nicht allzu heftig verläuft, setzt bei einer Menge, wie sie hier in Arbeit genommen wurde, zuerst zwar auch mit einer nur leichten Erwärmung ein, plötzlich aber steigt die Temperatur, und die Reaktion nimmt auf einmal einen so heftigen Charakter an, daß trotz aufgesetzten Kühlers Ströme von Wasserdämpfen aus dem Kolben entweichen, die natürlich nicht geringe Mengen des leicht flüchtigen Hexamethylenimins mit sich führen. Da es ungewiß war, wie viel Material zur Konstitutionsaufklärung der Base nötig sein würde, habe ich unter diesen Umständen vorgezogen, auf die Bestimmung einiger ihrer physikalischen Konstanten, die bei dieser Gelegenheit ausgeführt werden sollte, einstweilen zu verzichten und das gesamte Imin in die Benzoylverbindung zu

[1]) Diese Berichte **21**, 2669 [1888].

[2]) Howard und Marckwald, diese Berichte **32**, 2038 [1899].

verwandeln. Die Base wurde aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen, in Salzsäure aufgefangen, die Lösung eingedampft und nachdem an einer Probe mit Hilfe des Platinsalzes die Identität mit dem Hexamethylenimin festgestellt worden war, in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die Benzoylverbindung scheidet sich dabei als dickes, schwach gelb gefärbtes Öl ab, welches nach dem Aufnehmen mit Äther, Trocknen mit Kaliumcarbonat und Verjagen des Äthers auch bei andauernder Abkühlung nicht erstarrt. Destilliert man im Vakuum, so geht unter 19 mm Druck die Hauptmenge bei 206—210° über; dann steigt die Temperatur, und es destilliert innerhalb der nächsten 60° ein kleiner Rest als ebenfalls dickes Öl.

Die Hauptfraktion, deren Siedepunkt sich bei nochmaligem Destillieren auf 206—208° (19 mm) einstellt, besitzt die Zusammensetzung des Benzoyl-hexamethylenimins:

0.1998 g Sbst.. 0.5604 g CO_2, 0.1562 g H_2O. — 0.2537 g Sbst.: 16.8 ccm N (27°, 744 mm).

$C_6H_5.CO.N < C_6H_{12}$. Ber. C 76.84, H 8.37, N 6.89.
Gef. » 76.50, » 8.68, » 7.11.

Daß ihr das Hexamethylenimin wirklich zugrunde liegt, wurde in einem kleinen Versuch besonders bewiesen, indem 1 g mit Salzsäure im Rohr verseift und nach dem Entfernen der Benzoesäure das früher isolierte Produkt der erschöpfenden Methylierung des Hexamethylenimins (Schmp. 215°) dargestellt wurde.

Was die höhere Fraktion darstellt, läßt sich im Augenblick mit Sicherheit nicht sagen: sie besitzt einen etwas geringeren Kohlenstoff- und einen etwas höheren Wasserstoffgehalt als das Benzoylhexamethylenimin und stellt möglicherweise das letztere vor, verunreinigt mit kleinen Mengen einer benzoylierten offenen Oxybase, die sich nebenher bei der Benzoylierung des Hexamethylenimins bilden könnte.

Im Gegensatz zum isomeren Benzoyl-α-pipecolin erstarrt auch das einheitlich siedende Benzoylhexamethylenimin beim Stehen nicht. Wenn man es mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.) mischt und schwach erwärmt, so findet ohne nennenswerte Chlorwasserstoff-Entwicklung eine Verflüssigung statt. Destilliert man die gelbe Flüssigkeit, so geht erst Phosphoroxychlorid über, dann steigt die Temperatur, und bei 180—210° verflüchtigt sich unter Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes Benzonitril und ein chlorhaltiges Öl. Das Destillat wird in der üblichen Weise mit Eiswasser versetzt, das nicht in Lösung gehende Öl in Äther aufgenommen, der Äther verjagt und der Rückstand in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Phenolnatrium 10 Stunden gekocht. Leitet man dann Wasserdampf durch, so verflüchtigt sich erst der Alkohol, dann geht reines Benzonitril über und man erhält im Rückstand ein bräunliches chlorfreies Öl, das beim Erkalten schnell fest wird. Die Verbindung, die in heißem Alkohol

leicht, in kaltem sehr schwer löslich ist, scheidet sich aus Alkohol in den schönen, glänzenden Blättchen des 1.6-Diphenoxy-hexans ab, schmilzt genau wie dieses bei 82.5° und zeigt auch beim Vermischen mit einer Probe ganz reinen Diphenoxyhexans keine Veränderung des Schmelzpunkts.

0.1642 g Sbst.: 0.4830 g CO_2, 0.1257 g H_2O.

$C_6H_5O.(CH_2)_6.OC_6H_5$. Ber. C 80.00, H 8.14.
Gef. » 80.22, » 8.50.

Aus 12 g Benzoylhexamethylenimin erhält man fast 10 g der Diphenoxyverbindung, was einer Ausbeute von 65 % entspricht. Die Aufspaltung und Phenoxylierung, die durch die Gleichungen

$$(CH_2)_6 > N.CO.C_6H_5 + PCl_5 \longrightarrow (CH_2)_6 > N.C(Cl_2).C_6H_5$$
$$\longrightarrow (CH_2)_6{<}^{Cl}_{Cl} + N:C.C_6H_5$$

$$Cl.(CH_2)_6.Cl + 2Na.OC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5O.(CH_2)_6.OC_6H_5$$

wiedergegeben werden, finden also beim Hexamethylenimin annähernd im selben Umfang wie beim Pyrrolidin[1]) und Piperidin[2]) statt.

1.6-Dijod-hexan und Methylamin.

Wenn man Dijodhexan, welches nach dem früher[3]) angegebenen Verfahren dargestellt wurde, mit wäßrigem Methylamin (4 Mol) zusammenbringt, und nachdem man zur Erhöhung der Löslichkeit des Jodids etwas Alkohol zugesetzt hat, umschüttelt, so setzt eine geringe Erwärmung ein, und das Jodid verschwindet allmählich; man läßt zur Vervollständigung der Umsetzung etwa zwei Tage unter Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen, säuert an und dampft zur Entfernung des Alkohols ein. Der Rückstand besteht aus den Salzen verschiedener Basen, die man durch Alkali in Freiheit setzt, ausäthert und trocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur beobachtet man bei der Destillation des flüssigen, stark basisch riechenden Rückstandes Folgendes:

A) Man erhält als sehr geringe Fraktion eine Base, die mit dem noch vorhandenen Rest des Äthers bis 110° übergeht und die neben überschüssigem Methylamin auch im abdestillierten Äther enthalten ist.

B) Bei weiterem Erhitzen der zurückbleibenden Flüssigkeit steigt die Temperatur schnell auf 150°, so daß man die Destillation im luftverdünnten Raume fortsetzen kann. Es destilliert dann unter 9 mm Druck bei 85—90° eine zweite Fraktion, die wie die erste wasserhell und dünnflüssig ist.

C) Dann steigt die Temperatur wieder schnell auf etwa 150°, und von da ab geht ununterbrochen unter allmählicher Temperatursteigerung ohne An-

---

1) Diese Berichte **39**, 4119 [1906]. 2) Diese Berichte **37**, 2915 [1904].
3) Diese Berichte **42**, 4541 [1909].

zeichen einer Zersetzung ein gleichfalls fast farbloses, aber immer dickflüssiger werdendes Öl über, ohne daß sich eine obere Temperaturgrenze erreichen läßt. Als bei 330° (9 mm) die Destillation unterbrochen wurde, betrug der Rückstand im Destillierkolben fast so viel, wie das von 150° ab übergegangene Destillat.

Die unter B) erwähnte Base, deren Menge ca. 13 % des Jodids entspricht (aus 50 g Dijodhexan 3 g Base), erweist sich als reines *symm.*-Dimethyl-hexamethylendiamin.

0.1989 g Sbst.: 0.4883 g CO_2, 0.2515 g H_2O. — 0.1173 g Sbst.: 20.7 ccm N (20°, 745 mm).

$CH_3.NH.(CH_2)_6.NH.CH_3$. Ber. C 66.66, H 13.90, N 19.45.
Gef. » 66.95, » 14.05, » 19.80.

Sie besitzt einen stark basischen Geruch, ist in Wasser leicht löslich, und bildet eine in Alkali unlösliche Dibenzolsulfoverbindung, die aus Alkohol, von dem sie auch in der Wärme schwer aufgenommen wird, als feines, weißes Krystallpulver vom Schmp. 182° erhalten wird.

0.1918 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 739 mm).

$C_6H_5.SO_2.N(CH_3).(CH_2)_6.N(CH_3).SO_2.C_6H_5$. Ber. N 6.6. Gef. N 6.7.

Das Pikrat, welches sich aus Äther ölig abscheidet, wird schnell fest und kann aus Alkohol gut krystallisiert erhalten werden. Es schmilzt bei 137°.

Fraktion A wird samt dem abdestillierten Äther zur Isolierung der darin enthaltenen basischen Verbindungen mit Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid behandelt. Treibt man Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so bleibt im Rückstand reines Methyl-benzamid, $CH_3.NH.CO.C_6H_5$ (Schmp. 78°), während sich eine Base verflüchtigt, die beim Eindampfen mit Salzsäure in nur sehr geringer Menge (1.5 g aus 50 g Dijodhexan, d. h. entsprechend ca. 10 % des Jodids) ein sehr leicht lösliches, salzsaures Salz hinterläßt. Behandelt man dieses in methylalkoholischer Lösung in der gewöhnlichen Weise abwechselnd mit Alkali und Jodmethyl, dampft ein, setzt Wasser und konzentrierte Kalilauge zu, so erhält man ein in kaltem Alkohol nicht leicht lösliches, quaternäres Ammoniumjodid, das zwar die Zusammensetzung des erwarteten Dimethyl-hexamethyleniminiumjodids besitzt,

0.1929 g Sbst.: 0.2677 g CO_2, 0.1265 g H_2O. — 0.1536 g Sbst.: 0.1420 g AgJ.

$C_6H_{12}>N(CH_3)_2.J$. Ber. C 37.64, H 7.06, J 49.80,
Gef. » 37.84, » 7.28, » 49.91,

aber nicht bei 214°, wie dieses, sondern erst bei 255° (bei sehr langsamem Anwärmen) schmilzt. Genau so verhielt sich ein aus ganz reinem α-Pipecolin dargestelltes Jodmethylat. Beide Jodide lieferten

ferner nach der Umsetzung mit Chlorsilber Platindoppelsalze, welche in ganz identischer Weise, aber ein klein wenig abweichend von der Angabe Ladenburgs[1]) sich bei 217° schwärzten (nach Ladenburg beginnt die Schwärzung des Platinsalzes aus Dimethyl-α-pipecoliniumchlorid bei 214°) und sich bei 222° unter Aufschäumen zersetzten, während das Platinsalz aus Dimethyl-hexamethyleniminiumchlorid sich bei 245° schwärzt und bis 255° geschmolzen ist. Man kann also mit Bestimmtheit sagen, daß in Fraktion A nicht Hexamethylenimin, sondern α-Pipecolin enthalten ist.

Was endlich Fraktion C anlangt, die an Quantität A und B weit übertrifft und ca. 70 % des Dijodhexans entspricht, so scheint sie ein Gemenge von Verbindungen darzustellen, die dadurch zustande kommen, daß mehr als 1 Mol. Dijodhexan mit mehr als 1 Mol. Methylamin reagiert, und die wohl nach dem Schema

$$CH_3.NH.(CH_2)_6.N(CH_3).(CH_2)_6 \; .\;.\;.\;. \; (CH_2)_6.NH.CH_3$$

aufgebaut sind. In der Tat liegt ihre Zusammensetzung zwischen der für $C_6H_{12}N.CH_3$ und $(NH.CH_3)_2C_6H_{12}$ berechneten.

0.1669 g Sbst.: 0.4386 g CO_2, 0.2000 g H_2O. — 0.1550 g Sbst.: 20 ccm N (20°, 752 mm).

C_6H_{12}:N.CH_3.	Ber. C 74.83,	H 13.27,	N 12.39.
	Gef. » 71.67,	» 13.4,	» 14.53.
$(CH_3\,NH)_2C_6H_{12}$.	Ber. » 66.66,	» 13.89,	» 19.44.

Einzelne Glieder aus diesem Gemenge, sei es in Form von Salzen, sei es durch Benzoylierung, Nitrosierung oder Benzolsulfonierung herauszuarbeiten, erwies sich als ganz unmöglich.

1.6-Dijod-hexan und Anilin

reagieren in der Kälte nur sehr langsam, sehr schnell aber in der Wärme. Man erwärmt die Komponenten (1 Mol. Jodid und 3—4 Mol. Anilin) am besten bei Gegenwart von etwas Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade, macht alkalisch und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Es verflüchtigt sich außer dem Alkohol eine Base, die sich als ganz reines Anilin erweist und auch nicht spurenweise als Beimengung eine tertiäre Base (Phenyl-hexamethylenimin oder Phenyl-α-pipecolin) enthält. Im Rückstand bleibt eine zähe, ölige Masse, die beim Behandeln mit verdünnter Säure in der Kälte nur zum Teil in Lösung geht.

Der in kalter, verdünnter Säure unlösliche Teil stellt eine außerordentlich zähe, klebrige, halogenfreie Masse dar, löst sich in konzentrierten Säuren in der Kälte und auch in verdünnten beim Erhitzen,

---

[1]) Diese Berichte 31, 292 [1898].

fällt aber beim Verdünnen resp. beim Erkalten wieder vollständig aus, ist weder destillierbar, noch läßt er sich beim Abkühlen zum Erstarren bringen. Aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir es hier mit einem Gemenge ähnlich kettenförmig aus mehreren Molekülen Dijodhexan und Anilin gebauter Verbindungen zu tun, wie sie in Fraktion C des Einwirkungsprodukts von Methylamin auf das Jodid enthalten sein dürften.

Der in kalten verdünnten Säuren lösliche Teil wird durch Alkali in fester Form ausgefällt, ist leicht löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und wird durch Fällen der Ätherlösung mit Ligroin schneeweiß vom Schmp. 74° erhalten. Die Verbindung, die sich — einerlei, ob man 4 oder 5 Moleküle Anilin auf Dijodhexan einwirken läßt — in einer etwa der Hälfte des Jodids entsprechenden Menge bildet, erweist sich als *symm.*-Diphenyl-hexamethylendiamin.

0.1578 g Sbst.: 14.6 ccm N (21°, 740 mm).

$C_6H_5.NH.(CH_2)_6.NH.C_6H_5$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.3.

Sie liefert ein in Alkohol und auch in alkoholhaltigem Äther leicht lösliches Pikrat, das nach dem Reinigen bei 172° schmilzt,

0.1603 g Sbst.: 21.9 ccm N (23°, 752 mm).

Ber. N 15.42. Gef. N 15.2,

eine in kaltem Alkohol schwer lösliche Benzoylverbindung vom Schmp. 163°,

0.1804 g Sbst.: 0.5311 g CO_2, 0.1155 g H_2O.

$C_6H_5CO.N(C_6H_5).(CH_2)_6.N(C_6H_5).COC_6H_5$. Ber. C 80.67, H 6.72.

Gef. » 80.30, » 7.08.

und eine erst ölige, aber aus der ätherischen Lösung mit Ligroin in fester Form fällbare hellgelbe Nitrosoverbindung, die bei 69° schmilzt.

0.1210 g Sbst.: 18.4 ccm N (18.5°, 749 mm).

$C_6H_5.N(NO).(CH_2)_6.N(NO).C_6H_5$. Ber. N 17.18. Gef. N 17.22.

Das vom Methylamin abweichende Verhalten des Anilins gegenüber dem Dijodhexan, nämlich das Fehlen eines tertiären, monomolekularen Kondensationsproduktes, ist auf den ersten Blick befremdend; es findet seine Erklärung darin, daß der Ringschluß der Pipecolinkette auf Schwierigkeiten stößt, wenn der Stickstoff aromatisch substituiert ist. Beim Behandeln von 1.5-Dibromhexan mit Anilin ist es mir unter den scheinbar komplizierten Produkten der Reaktion nicht gelungen, *N*-Phenylpipecolin mit Sicherheit nachzuweisen, während bekanntlich 1.5-Dibrompentan und auch 1.4-Dibrompentan mit Anilin quantitativ in *N*-Phenyl-piperidin [1]) resp. *N*-Phenyl-α-methyl-pyrrolidin [2]) übergehen. Ich will auf diese Verhältnisse bei einer späteren Ge-

---

[1]) Diese Berichte **37**, 3210 [1904].

[2]) Scholtz und Friemehlt, diese Berichte **32**, 848 [1899].

legenheit zugleich mit der Schilderung einer neuen Darstellungsmethode für das bisher schwer zugängliche 1.5-Dibromhexan näher eingehen.

1.6-Dijodhexan und Dimethylamin

reagieren mit einander ungefähr genau so energisch, wie Dijodhexan und Methylamin. Die nach dem Verschwinden des Jodids mit Jodwasserstoffsäure angesäuerte und zur Vertreibung des ursprünglich in geringer Menge zugesetzten Alkohols eingedampfte Reaktionsmasse scheidet auf Zusatz von Alkali eine flüssige Base ab, zu der sich bei weiterem Alkalizusatz eine feste quaternäre Ammoniumverbindung gesellt. Die Base wird mit Wasserdampf abgeblasen, aus dem Destillat mit Alkali ausgesalzen, mit Äther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert. Sie siedet unter 20 mm Druck völlig konstant bei 103° und erweist sich als Tetramethyl-hexamethylendiamin.

0.1523 g Sbst.: 0.3919 g CO_2, 0.1966 g H_2O. — 0.1160 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 759 mm).

$(CH_3)_2N.(CH_2)_6.N(CH_3)_2$. Ber. C 69.76, H 13.95, N 16.3.
Gef. » 70.15, » 14.35, » 16.0.

Das Pikrat ist auch in heißem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 162°, nachdem es sich kurz vorher schon dunkel gefärbt hat.

0.1130 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 757 mm).

Ber. N 17.7. Gef. N 17.5.

Das Jodmethylat bildet sich unter starker Erwärmung, ist auch in heißem Alkohol äußerst schwer löslich und schmilzt bis 270° nicht.

0.1537 g Sbst.: 0.1584 g AgJ

$J.(CH_3)_3N.(CH_2)_6.N(CH_3)_3.J$. Ber. J 55.7. Gef. J 55.7.

Das neben dem Diamin entstehende quaternäre Produkt ist in kaltem Alkohol nicht leicht löslich und erweist sich, wie nach den Versuchen mit Methylamin zu erwarten war, nicht als Dimethyl-hexamethyleniminium-, sondern als Dimethyl-α-pipecoliniumjodid, mit dem es auch ein identisches Platinsalz lieferte.

1.6-Dijodhexan und Piperidin

werden zweckmäßig in alkoholischer Lösung durch kures Erwärmen auf dem Wasserbad umgesetzt. Dann wird, wie beim Dimethylamin, mit Jodwasserstoffsäure angesäuert, eingedampft und Alkali so lange zugesetzt, bis zu der sich zuerst abscheidenden flüssigen Base feste quaternäre Verbindung sich zu gesellen beginnt, ein Punkt, der sich ziemlich genau festhalten läßt.

Die abgeschiedene basische Flüssigkeit liefert beim Fraktionieren erst etwas Piperidin, dann destilliert bei 198° (16 mm) in einer Menge,

die etwas mehr als der Hälfte des Dijodhexans entspricht, **Dipiperidyl-hexamethylen-diamin** als farblose, basisch riechende Flüssigkeit über.

0.2189 g Sbst.: 0.6079 g CO_2, 0.2578 g H_2O. — 0.1810 g Sbst.: 17.4 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_5H_{10}>N.(CH_2)_6.N<C_5H_{10}$. Ber. C 76.19, H 12.7, N 11.11.
Gef. » 75.74, » 13.09, » 11.12.

Das Pikrat ist in Alkohol fast unlöslich, schwärzt sich bei 195° und ist bei 208° ganz geschmolzen.

0.1762 g Sbst.: 24.4 ccm N (19°, 766 mm).
Ber. N 15.77. Gef. N 15.90.

Das Platinsalz ist in heißem Wasser unlöslich und schmilzt bei 230°.

Das unter energischer Reaktion entstehende Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol, worin es sich auch in der Hitze schwer löst, in glänzenden Blättchen vom Schmp. 240°.

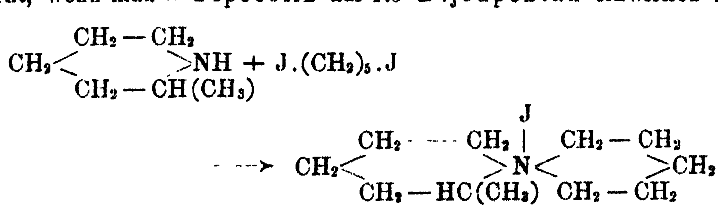
0.1822 g Sbst.: 0.1600 g AgJ.

$C_5H_{10}>\underset{J}{N}(CH_3).(CH_2)_6.\underset{J}{N}(CH_3)<C_5H_{10}$. Ber. J 47.39. Gef. J 47.45.

Die neben dem Diamin entstehende quaternäre Verbindung wird durch weiteren Zusatz von Alkali fast quantitativ abgeschieden und von anhaftenden kleinen Mengen Piperidin durch Verrühren mit Äther und Abpressen auf Ton befreit. Sie ist in Alkohol spielend leicht löslich und wird daraus durch Äther in schneeweißer Form gefällt. Bei sehr langsamem Erwärmen färbt sie sich bei 258° und schmilzt unter Aufschäumen bei 263°. In ihrer Zusammensetzung entspricht sie der erwarteten Formel $C_6H_{12}N(C_5H_{10})J$.

0.1986 g Sbst.: 0.1576 g AgJ.
$C_6H_{12}N(C_5H_{12})J$. Ber. J 43.05. Gef. J 42.84.

Daß aber der quaternäre Stickstoff darin neben dem Piperidinring nicht den Hexamethylenimin-, sondern den α-Pipecolinring gebunden enthält, ergibt sich daraus, daß ganz dasselbe Produkt entsteht, wenn man α-Pipecolin auf 1.5-Dijodpentan einwirken läßt:



Man verfährt dabei am besten so, daß man die Komponenten unter Zusatz von Äther erst in der Kälte einen Tag stehen läßt, dann kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, den Äther abdestilliert, nach Zusatz von Alkal

das unverbrauchte Jodid und die unverbrauchte Base mit Wasserdampf abtreibt und aus dem Rückstand das quaternäre Jodid durch Zusatz von mehr Alkali aussalzt. Beide Jodide liefern nach der Überführung in die Chloride ein identisches Platinsalz. Dies ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Eindunsten der Lösung in roten Nadeln ab, die sich etwas unterhalb von 230° schwärzen und bei 231° unter Aufschäumen zersetzen.

0.1178 g Sbst.: 0.0310 g Pt.

$[C_6H_{12}N(C_5H_{10})Cl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.2. Gef. Pt 26.3.

Die vorstehenden Beobachtungen zeigen, daß das 1.6-Dijodhexan Basen gegenüber sich komplizierter verhält, als seine niederen Homologen; denn die 1.3-Trimethylen-, 1.4-Tetramethylen- und 1.5-Pentamethylendihalogenverbindungen liefern mit Basen nur Derivate des Trimethylenimins, Pyrrolidins und Piperidins und ferner des Tri-, Tetra- und Pentamethylendiamins [1]), und bloß das Äthylenbromid zeigt ein komplizierteres Verhalten, indem es mit primären Aminen außer Äthylendiamin- und Piperazinderivaten auch höhermolekulare Basen liefert, die an das aus Dijodhexan und Methylamin entstehende, in weiten Grenzen siedende Gemisch außerordentlich erinnern [2]). Das Verhalten des Dijodhexans gegen Basen ist auch komplizierter als dem Malonester gegenüber, denn aus letzterem entsteht nach Haworth und Perkin [3]) mit 1.6-Dibromhexan ohne Veränderung der Hexamethylenkette ein Siebenringderivat — allerdings nur in geringer Ausbeute.

Ferner mahnen die vorstehenden Beobachtungen zu einer großen Vorsicht bei der Interpretation der Struktur von Ringkörpern, auch dann, wenn diesen scheinbar sehr durchsichtige Bildungsweisen zugrunde liegen; das ist z. B., um aus der neueren Zeit zwei Beispiele anzuführen, der Fall bei den Ringbasen, die Wallach [4]) aus den Alkylderivaten des Cyclohexanon-isoxims und aus Suberon-isoxim gewonnen hat und deren sieben- resp. achtgliedrige Ringstruktur, so lange sie nicht direkt bewiesen ist, etwas zweifelhaft erscheinen muß — namentlich wenn man die Konstitution des aus Cyclohexanon-isoxim entstehenden Körpers berücksichtigt [5]) —, und ebenso ist dies der Fall bei dem kürzlich von Franke und Hankam [6]) aus 1.10-Di-

[1]) Vergl. Wallach-Festschrift S. 375 und diese Berichte **41**, 2156 [1908], ferner Scholtz, diese Berichte **32**, 2251 [1899].

[2]) Vergl. Hofmann, Chem. Zentralbl. **1862**, 487.

[3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 599.

[4]) Ann. d. Chem. **324**, 281 [1902].

[5]) Vergl. S. 2854.

[6]) Monatsh. f. Chem. **31**, 177 [1910].

bromdecan und Malonsäureester erhaltenen Produkt, gegen dessen elfgliedrige Struktur die beiden Forscher zwar gewisse Bedenken geltend machen, welches sie aber doch im Grunde offenbar als Hendekamethylenderivat ansehen, da sie es in dieser Weise bezeichnen.

453. J. v. Braun: Über einige Derivate des Pentamethylendiamins und eine neue, bequeme Synthese von α-Methylpyrrolidin aus Piperidin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor mehreren Jahren fand ich, daß das Chlorphosphor-Aufspaltungsprodukt des Tetrahydrochinolins — das o-γ-Chlorpropyl-benzanilid, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$, sehr leicht, nämlich beim Überdestillieren im Vakuum die Elemente des Chlorwasserstoffs abgibt, unter Bildung der Allylverbindung $CH_2:CH.CH_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$, und daß aus dieser durch Anlagerung von Salzsäure in umgekehrter Richtung, Verseifung des Chloramids, $CH_3.CHCl.CH_2.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$, und intramolekulare Alkylierung der gechlorten Base $CH_3.CHCl.CH_2.C_6H_4.NH_2$ α-Methyl-dihydroindol erhalten werden kann[1]). Eine ähnliche Verengung des Piperidinringes unter Bildung des auf anderen Wegen ungemein schwer zugänglichen α-Methyl-pyrrolidins habe ich in der darauffolgenden Zeit verschiedentlich angestrebt, leider aber ohne den geringsten Erfolg: Im Vakuum läßt sich das Piperidin-Aufspaltungsprodukt, das ε-Chloramyl-benzamid, $Cl(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, fast ohne Zersetzung destillieren; unter gewöhnlichem Druck dagegen wird es bei höherer Temperatur tiefgreifend verändert, ohne in einheitlicher Weise Chlorwasserstoff abzuspalten; mit wäßrigem Alkali bleibt es beim Kochen unverändert, mit alkoholischem liefert es die Ätherverbindungen $RO.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$ ($R = CH_3$ oder C_2H_5)[2]); endlich erfolgt auch mit Chinolin, Pyridin und anderen tertiären Basen bei kurzem Erhitzen so gut wie keine Veränderung, bei längerem unter Rotfärbung eine mehr oder weniger umfangreiche Verharzung, ohne daß Chlorwasserstoff aus der Amylkette sich glatt herausnehmen läßt.

Ich habe neuerdings wieder diese Versuche der Ringverengung des Piperidins aufgenommen, und zwar bin ich diesmal von der Tatsache ausgegangen, daß Trimethyl-amyl-ammoniumhydroxyd, $C_5H_{11}.N(CH_3)_3.OH$, beim Destillieren in Trimethylamin, Wasser und Amylen,

[1]) Diese Berichte **37**, 4723 [1904]. [2]) Diese Berichte **42**, 1834 [1909].

C_5H_{10} und nur ganz untergeordnet in Methylalkohol und Dimethyl-amylamin, $(CH_3)_2N.C_5H_{11}$, zerfällt[3]); eine Verbindung $(CH_3)_3N(OH).(CH_2)_5.NH.COC_6H_5$, die als ein am Ende der Amylkette substituiertes Trimethyl-amyl-ammoniumhydroxyd erscheint, und aus Chloramyl-benz-amid durch Addition von Trimethylamin und Austausch des Halogens gegen Hydroxyl zugänglich sein mußte, sollte sich, wie ich meinte, beim Destillieren in ähnlicher Weise fast ausschließlich in Trimethyl-amin, Wasser und Amenylbenzamid zersetzen.

$$(CH_3)_3\underset{OH}{N}.(CH_2)_5.NH.COC_6H_5 = N(CH_3)_3 + H_2O$$
$$+ CH_2:CH.(CH_2)_3.NH.CO.C_6H_5 \quad (I).$$

falls bei einem so komplizierten Ammoniumhydroxyd eine glatte Dissoziation ohne sekundäre Zersetzungserscheinungen überhaupt noch möglich war; aus dem ungesättigten Amid aber mußte man ähnlich glatt, wie aus dem *o*-Allyl-benzanilid zum Indolprodukt, zum *α*-Methyl-pyrrolidin kommen. Meine Hoffnung ging diesmal in der Tat in Erfüllung, wenn auch nicht in vollem Maße: die der Gleichung I entsprechende Dissoziation des leicht darstellbaren Trimethyl-benzamidoamyl-ammoniumhydroxyds findet zwar statt, sie wird aber wider Erwarten von einer zweiten Dissoziation begleitet, die sie an Umfang noch übertrifft, durch die Gleichung

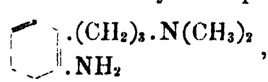
$$(CH_3)_3\underset{OH}{N}.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5 = CH_3.OH$$
$$+ (CH_3)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5 \quad (II)$$

wiedergegeben wird und die beim nichtsubstituierten Trimethyl-amyl-ammoniumhydroxyd ganz in den Hintergrund tritt. Nur dadurch, daß man das nach Gleichung II entstehende Dimethyl-benzoylpentamethylen-diamin wieder an Jodmethyl bindet, in das quaternäre Ammonium-hydroxyd überführt, und die Destillation nochmals wiederholt, läßt ich eine ergiebige Umwandlung in das *α*-Methyl-pyrrolidin erzielen. Trotz dieser Komplikation glaube ich, daß diese Darstellung des Methyl-pyrrolidins, die zu einem ganz reinen Produkt führt, die zurzeit ergiebigste ist, wenn auch die Destillation des komplizierten Ammonium-hydroxyds eine gewisse Übung erfordert.

Ich habe bei Gelegenheit dieser Versuche, da primär-tertiäre Diamine der Fettreihe bisher nur ganz vereinzelt bekannt sind, das Dimethyl-benzoylcadaverin und sein Verseifungsprodukt, das *asymm.* Dimethyl-cadaverin, $(CH_3)_2N.(CH_2)_5.NH_2$, ferner auch die Diäthyl- und die Diisobutylverbindung $[(C_2H_5)_2N.(CH_2)_5.NH_2$

[3]) Collie und Schryver, Journ. Chem. Soc. **57**, 775 [1890].

und $(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH_2]$ näher untersucht (vgl. Abschnitt II) und konnte dabei eine charakteristische, unerwartete Eigenschaft dieser Basen feststellen: sie verhalten sich nämlich z. T. so, als ob sie gar keine aliphatische Amidogruppe enthielten. Im Gegensatz zu den primären Monoaminen der Fettreihe, ferner zum *asymm.* Diäthyl-äthylendiamin, $(C_2H_5)_2N.(CH_2)_2.NH_2$ [1]), sind sie an der Luft recht beständig, ziehen langsam oder kaum merklich Kohlensäure und Wasser an, besitzen einen nur schwachen basischen Geruch und reagieren auch nicht spurenweise mit salpetriger Säure, sind dieser gegenüber vielmehr noch resistenter als die *α*- und *γ*-Amidopyridine. Zur Erklärung dieses abnormen Verhaltens wäre es wohl am einfachsten anzunehmen, daß in dieser Reihe von Verbindungen die basischen Eigenschaften sich dermaßen auf dem tertiären Stickstoff konzentrieren, daß der primäre fast keine basischen Funktionen mehr ausübt und mit so schwachen Säuren wie Kohlensäure und salpetrige Säure gar nicht mehr zu reagieren vermag; weiß man doch ohnedies aus Bredigs Messungen [2]), daß Diamine in wäßriger Lösung als einsäurige Basen auftreten. Es scheint mir indessen, als handle es sich hier nicht um eine prädominierende Basizität des tertiären Stickstoffs; denn das *asymm.* Phenyl-methyl-cadaverin, $C_6H_5.N(CH_3).(CH_2)_5.NH_2$, dessen aromatischer Stickstoff sicher schwächer ist, als der Stickstoff der aliphatischen Amidogruppe, wird durch salpetrige Säure ohne Stickstoffentwicklung angegriffen, also wohl nur im Benzolkern gleich dem Dimethylanilin nitrosiert, und auf der anderen Seite kann das zum Vergleich dargestellte *o*-Dimethylamidopropyl-anilin,



dessen aromatische Amidogruppe an sich schwächer als die aliphatische Dimethylamidogruppe ist, durch salpetrige Säure glatt entamidiert werden. Ich möchte daher, solange nicht die analogen, leider allerdings unendlich viel schwieriger zugänglichen tertiär-primären Diamine der Tetra- und Hexamethylen-Reihe $[R_2N.(CH_2)_4.NH_2$ und $R_2N.(CH_2)_6.NH_2]$ nach derselben Richtung geprüft worden sind, fürs erste annehmen, daß es sich bei den Pentamethylendiamin-Derivaten um eine sterische Hinderung handelt, die von den Alkylgruppen des tertiären Stickstoffs bedingt wird und die primäre Amidogruppe stark hemmt. Für eine solche Hinderung scheint mir auch die große Beständigkeit dieser Verbindungen bei höherer Temperatur zu sprechen.

[1]) Ristenpart, diese Berichte **29**, 2526 [1896].

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **13**, 289 [1894].

Vor einer Reihe von Jahren hat Scholtz bekanntlich gezeigt[1]), daß einige der Xylylenammoniumbromide, $C_6H_4<\substack{CH_2\\CH_2}>N(R_2).Br$, durch Erhitzen mit Ammoniak in die symmetrischen Diamine, $C_6H_4<\substack{CH_2.NH.R\\CH_2.NH.R}$ verwandelt werden können. Bei der kürzlich von mir nachgewiesenen leichten Abspaltbarkeit des *o*-Xylylrestes und leichten Aufspaltbarkeit des Dihydroisoindol-Ringes[2]), kann man wohl die Reaktion, wie ich glaube, nicht anders deuten, als daß sukzessive Ringöffnung

$$\left(C_6H_4<\substack{CH_2.NR_2\\Br}\right),$$

Bildung eines primär-tertiären Diamins $\left(C_6H_4<\substack{CH_2.NR_2\\CH_2.NH_2}\right)$ und dessen Umlagerung in das symmetrische Diamin, $C_6H_4<\substack{CH_2.NH.R\\CH_2.NH.R}$, stattfindet, um so mehr, als aus den Ammoniumbromiden mit sekundären Basen tetraalkylierte Amine, $C_6H_4<\substack{CH_2.NR_2\\CH_2.NR_2}$, entstehen. Ich habe mich gerade mit Rücksicht auf diese einer näheren experimentellen Aufklärung bedürftige Reaktion bemüht, eine Veränderung der primär-tertiären Pentamethylendiamine durch Erhitzen herbeizuführen, konnte aber bloß feststellen, daß sie ungemein beständige Verbindungen sind, die selbst bei 50-stündigem Erhitzen auf 220° unter Druck sich weder isomerisieren, noch Ammoniak oder Dialkylamin abspalten.

Man gewinnt natürlich das Dimethyl-benzoylcadaverin am einfachsten nicht durch die auf S. 2865 erwähnte Destillation, sondern aus Jodamyl-benzamid, $J.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$ und Dimethylamin. Dabei erhält man als Nebenprodukt die quaternäre Verbindung $[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5]_2N(CH_3)_2J$, die als Derivat des Di-amidoamylamins, $NH_2.(CH_2)_5.NH.(CH_2)_5.NH_2$, erscheint. Von ihr ausgehend, habe ich noch einige andere Derivate dieses Triamins erhalten, ohne freilich zur nicht substituierten Stammsubstanz selbst gelangen zu können. Dies war bis jetzt auch nach mehreren anderen Methoden noch nicht möglich, die zusammen mit den soeben erwähnten Versuchen im Abschnitt III kurz geschildert werden.

I. Überführung von Piperidin in α-Methyl-pyrrolidin.

Das direkte Aufspaltungsprodukt des Piperidins, das Benzoyl-ε-chloramylamin, setzt sich mit Trimethylamin so langsam um, daß es zweckmäßiger ist, das Chlor vorher durch Jod zu ersetzen. Es genügt, zu diesem Zweck es in alkoholischer Lösung mit überschüssigem

[1]) Diese Berichte **31**, 1700 [1898]. [2]) Diese Berichte **43**, 1353 [1910].

Jodnatrium mehrere Stunden zu kochen, den Alkohol mit Wasserdampf abzublasen und die wäßrige Lösung von dem beim Erkalten erstarrenden Öl abzugießen. Fügt man dann alkoholisches, 33-prozentiges Trimethylamin in geringem Überschuß zu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad, so geht die Vereinigung sehr schnell vor sich, und nachdem das Jodamyl-benzamid erst in Lösung gegangen ist, erstarrt das Ganze allmählich zu einer weißen Krystallmasse. Man läßt zur Sicherheit noch einige Stunden in der Wärme stehen, kühlt dann ab, saugt ab und wäscht die quaternäre Verbindung mit kaltem Alkohol aus. Die Ausbeute kommt bei Anwendung reinen Ausgangsmaterials der Theorie nahe. Das Benzoylamidoamyl-trimethylammoniumjodid ist auch in heißem Alkohol nicht leicht löslich und schmilzt bei 189°.

0.1718 g Sbst.: 0.1062 g AgJ.

$J.(CH_3)_3N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$. Ber. J 35.7. Gef. J 33.4.

Das entsprechende Chlorid dagegen, welches aus Chloramyl-benzamid oder aus dem Jodid mit Chlorsilber erhalten werden kann, löst sich in Alkohol leicht und stellt einen auch nach längerem Stehen nicht erstarrenden Sirup dar. Es liefert ein Platindoppelsalz, welches sich erst ölig abscheidet, schnell aber fest wird, etwas über 190° erweicht und bei 198° schmilzt.

0.1683 g Sbst.: 0.0357 g Pt.

$[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.N(CH_3)_3]_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.52 Gef. Pt. 21.22.

Wird das Jodid in der üblichen Weise mit Silberoxyd behandelt und die Lösung des quarternären Ammoniumhydroxyds eingedampft, so hinterbleibt letzteres als zähe Masse, die beim Destillieren unter Atmosphärendruck keine glatte Zersetzung erleidet, während sie im Vakuum glatt unter Bildung der fünf auf S. 2865 erwähnten Dissoziationsprodukte zerfällt.

Die Destillation muß wegen des sehr starken Schäumens und lästigen Stoßens zwar sehr langsam vorgenommen werden, sie erfordert auch die Anwendung geräumiger Destillierkolben, aber bei einiger Übung läßt sie sich selbst mit größeren Mengen (bis zu 200 g) gut durchführen; eine besondere Aufmerksamkeit erfordert eigentlich bloß das erste Stadium der Destillation, wo das noch anhaftende und das beim Zerfall gebildete Wasser, ferner das Trimethylamin und der Methylalkohol übergehen; ist diese Phase überwunden, dann lassen sich die zwei beim Zerfall gebildeten hochsiedenden Produkte: das Amenyl- und das Dimethylamidoamyl-benzamid,

$[CH_2:CH.(CH_2)_3.NH.CO.C_6H_5$ und $(CH_3)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5]$,

schon ohne Schwierigkeit übertreiben; sie destillieren bis fast auf den letzten Tropfen als ziemlich farbloses Öl über, während im Destillierkolben bloß etwas metallisches Silber zurückzubleiben pflegt. Die beiden Amide trennt man im Destillat einfach mit Hilfe von verdünnter Säure: die Dimethylamido-Verbindung löst sich darin leicht auf, die ungesättigte bleibt ungelöst zurück.

Dimethyl-benzoyl-pentamethylendiamin, welches aus der sauren Lösung mit Alkali wieder in Freiheit gesetzt werden kann, stellt ein fast farbloses Öl dar, das unter 10 mm Druck bei 220—225° übergeht und beim Abkühlen nicht erstarrt.

0.2085 g Sbst.: 0.5493 g CO_2, 0.1797 g H_2O. — 0.1744 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 750 mm).

$(CH_3)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 71.79, H 9.40, N 11.96.
Gef. » 71.85, » 9.57, » 12.10.

Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einem öligen Pikrat, mit Jodmethyl zu dem oben beschriebenen Jodmethylat vom Schmp. 189°.

Amenyl-benzamid ist gleichfalls flüssig, farb- und geruchlos und siedet unter 13 mm Druck fast völlig konstant bei 195°.

0.2076 g Sbst.: 0.5768 g CO_2, 0.1478 g H_2O. — 0.1912 g Sbst.: 12.9 ccm N (20°, 753 mm).

$CH_2:CH.(CH_2)_3.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 76.2, H 7.93, N 7.4.
Gef. » 75.8, » 7.91, » 7.4.

Seine weitere Umwandlung in α-Methyl-pyrrolidin läßt sich ziemlich quantitativ durchführen. Was die Ausbeuten bei der Destillation betrifft, so habe ich aus je 250 g des quaternären Jodids bei mehreren Versuchen 45—47 g ungesättigtes Amid (entsprechend 88—94 g Jodid) und 73—78 g Dimethylbenzoylcadaverin (entsprechend 115—125 g Jodid) erhalten; man kann also sagen, daß bei gut geleiteter Operation nahezu 40 % des Jodids in das gleich weiter auf Methylpyrrolidin zu verarbeitende Produkt übergeführt werden können, während 50 % in ein Produkt übergehen, aus dem man mit Jodmethyl das für eine Wiederholung der Operation geeignete Ausgangsmaterial wieder aufbauen kann; die Verluste betragen gegen 10 %, sind also in Anbetracht der recht komplizierten Natur der Verbindungen, mit denen man hier zu tun hat, als unbedeutend zu nennen.

Das Amenylbenzamid, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, wird von konzentrierter Salzsäure ziemlich leicht aufgenommen; erwärmt man diese Lösung im Rohr mehrere Stunden auf 70°, so scheidet sie beim Erkalten ein dickes, farbloses Öl ab, das chlorhaltig ist und, wie aus dem Folgenden hervorgeht, δ-Chloramyl-benzamid, $CH_3.CHCl.(CH_2)_3NH.CO C_6H_5$, darstellt. In fester, analysenreiner Form ließ sich das Produkt nicht gewinnen; behandelt man seine ätherische Lösung nach der von Steindorff und mir für chlorhaltige Amide ausgearbeiteten Methode[1]) mit Chlorcalcium, so geht es zwar vollständig an das letztere, in Äther nur Spuren eines Rückstandes hinterlassend, aber auch aus der Chlorcalcium-Verbindung wird es durch Wasser nur in öliger Form in Freiheit gesetzt. Erhitzt man das chlorhaltige Amid oder direkt die ungesättigte Verbindung mit konzentrierter Salzsäure (3-fache

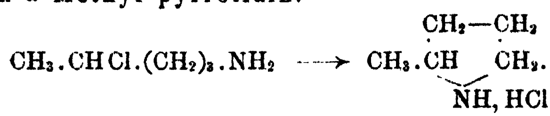
[1]) Diese Berichte 38, 2336 [1905].

Menge) auf 150—160°, so wird unter Abspaltung von Benzoesäure das Chlorhydrat des δ-Chlor-amylamins selbst gebildet. Nach Entfernung der Benzoesäure und Eindampfen hinterbleibt es in fester Form, ist aber sehr zerfließlich. Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert es einen gelben Niederschlag, der sich in heißem Wasser leicht löst und beim Erkalten in orange Blättchen vom Schmp. 192° krystallisiert.

0.1083 g Sbst.: 0.0323 g Pt.

$[CH_3.CHCl.(CH_2)_3.NH_2.HCl]_2PtCl_4$. Ber. Pt 29.86. Gef. Pt 29.82.

Wird endlich das salzsaure δ-Chloramylamin mit Alkali versetzt und erwärmt, so alkyliert es sich intramolekular in der bekannten Weise zum α-Methyl-pyrrolidin:



Für die Darstellung dieses letzteren kann man einfach so verfahren, daß der in verdünnter Salzsäure unlösliche Teil des Destillationsprodukts von Benzamidoamyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd, welches nicht einmal einer Reinigung durch Destillation bedarf, mehrere Stunden mit Salzsäure auf 160° erhitzt wird; man übersättigt dann mit Alkali und treibt das methylierte Pyrrolidin mit Wasserdampf ab. Das aus dem Destillat durch Eindampfen mit Salzsäure und Versetzen mit konzentrierter Kalilauge freigemachte und sorgfältig über Kaliumhydroxyd und Natrium getrocknete α-Methyl-pyrrolidin zeigte zwar im Siedepunkt eine Übereinstimmung mit der Angabe von Tafel und Fenner[1]), die es durch Reduktion von α-Methyl-pyrrolidon gewonnen hatten — die Base ging völlig konstant unter 768 mm bei 100° über, während Tafel und Fenner unter 744 mm 94.5—96.5° angeben —, ferner zeigte sie einen Stickstoffgehalt von 16.58 %, während sich 16.46 % berechnen, aber in den Schmelzpunkten des Platin- und des Goldsalzes zeigten sich kleine Abweichungen.

Das Platinsalz, welches sich in warmem Wasser spielend leicht löste und beim Erkalten und Verdunsten in den von Tafel und Fenner beschriebenen rotgelben Nadeln abschied, schmolz auch nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens unter Zersetzung bei 181—192°, während Tafel und Fenner bei raschem Erhitzen 206—207° als Zersetzungspunkt angeben. Die Analyse ergab indessen eine völlige Reinheit des Salzes.

0.2270 g Sbst.: 0.1697 g CO_2, 0.0911 g H_2O. — 0.1884 g Sbst.: 0.0630 g Pt.

$(C_5H_{10}>NH, HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 20.69, H 4.23, Pt 33.61.
Gef. » 20.39, » 4.46, » 33.44.

---

1) Diese Berichte **31**, 909 [1898].

Das Goldsalz, welches aus Wasser, genau entsprechend den Angaben von Tafel und Fenner, in Form eines gelben Krystallbreies erhalten wurde, begann bei 175° zu erweichen und war bei 184° ganz geschmolzen, während Fenner und Tafel angeben, daß es sich bei 155° im Aussehen verändert und bei 158—161° vollständig zusammenschmilzt; es ergab aber eine richtige Zusammensetzung.

0.1549 g Sbst.: 0.0716 g Au.

$C_5H_{10}>NH, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 46.35. Gef. Au 46.22.

Infolge dieser Abweichungen wurde durch erschöpfende Methylierung der Base das quaternäre Jodmethylat und daraus das von Tafel als besonders charakteristisch für das α-Methyl-pyrrolidin bezeichnete zugehörige Platinsalz dargestellt, wobei sich nunmehr eine völlige Übereinstimmung ergab.

Das Dimethyl-methyl-pyrrolidiniumjodid, in der gewöhnlichen Weise dargestellt, scheidet sich aus Alkohol, worin es genau wie in Chloroform leicht löslich ist, beim Verdunsten in derben, prismatischen Krystallen ab, die übereinstimmend mit der Angabe von Willstätter[1]) bis 300° nicht schmelzen. Seine Leichtlöslichkeit in Alkohol zeigt, daß dem Methylpyrrolidin nicht das isomere Piperidin, sein Jodgehalt, daß ihm keine isomere, ungesättigte, primäre Fettbase, $C_5H_9.NH_2$ in analytisch nachweisbarer Menge beigemengt ist.

0.1820 g Sbst.: 0 1776 g AgJ.

$C_5H_{10}>N.(CH_3)_2.J$. Ber. J 52.69. Gef. J 52.73.
$C_5H_9N.(CH_3)_3.J$. » » 49.8.

Dieses letztere Resultat wird übrigens auch dadurch bekräftigt, daß die durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid entstehende (ölige) Benzolsulfoverbindung sich auch nicht spurenweise in Alkali löst.

Das dem quaternären Jodid entsprechende Platinsalz schied sich ganz entsprechend der Angabe von Tafel und Fenner als dichter Niederschlag ab, welcher sich bei 20° in 30 Teilen $^1/_{10}$-n. Salzsaure löste, beim Erhitzen von 240° ab schwarz färbte und bei 255° ganz zersetzte.

Worauf die Verschiedenheit der Schmelzpunkte beim Platin- und Goldsalz des Methyl-pyrrolidins beruht, ist schwer zu sagen; falls sie nicht auf eine Ungenauigkeit in den Angaben von Tafels Schülern zurückzuführen ist, glaube ich, daß sie eher durch Verunreinigung der durch Reduktion des Methyl-pyrrolidons als der durch intramolekulare Alkylierung des δ-Chlor-butylamins dargestellten Base bedingt ist. Auf alle Fälle aber kann eine solche Verunreinigung nur eine ganz minimale sein.

Die im Vorstehenden beschriebene Ringverengung des Piperidins erinnert in ihren letzten Phasen an die schöne, von Merling[2]) durch-

[1]) Diese Berichte 33, 374 [1900]. [2]) Ann. d. Chem. 264, 310 [1891].

geführte Synthese des Dimethyl-α-methylpyrrolidiniumchlorids, welches aus sogen. Dimethylpiperidin, $CH_2:CH.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$, durch Anlagerung von Salzsäure und Erhitzen entsteht. Das quaternäre Chlorid,

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ \vert \qquad\quad >N.(CH_3)_2.Cl. \\ CH_2.CH(CH_3) \end{array}$$

geht nach Merling bei der Destillation in *N*-Methyl-α-methyl-pyrrolidin über, und dieses läßt sich weiter nach Ladenburg, Mugdan und Brzostowicz[1]) durch Erhitzen im Salzsäure-Strom zum allerdings nicht ganz reinen[2]) α-Methyl-pyrrolidin abbauen, so daß wir bis jetzt für das letztere im ganzen drei Bildungsmethoden kennen. Ich zweifle nicht, daß das *N*-Methyl-α-methyl-pyrrolidin, welches übrigens kürzlich Löffler und Bobiloff[3]) aus dem *N*-Methyl-2-aminopentan,

$$\begin{array}{c} CH_3.CH.(CH_2)_2.CH_3 \\ NH.CH_3 \end{array},$$

erhalten haben, sich auch nach der Bromcyan-Methode wird in das sekundäre α-Methyl-pyrrolidin überführen lassen, glaube aber nicht, daß dieser Weg für die Darstellung des sekundären Imins vor dem oben beschriebenen Vorteile bieten wird.

II. Primär-tertiäre Derivate des Pentamethylendiamins.

Das vorhin erwähnte Dimethyl-benzoyl-pentamethylendiamin läßt sich sehr einfach durch Einwirkung von Dimethylamin auf Chloramyl- oder schneller Jodamyl-benzamid bereiten: man erhält, auch wenn man das Dimethylamin (2 Mol.) in wäßriger Lösung anwendet, beim Erwärmen auf dem Wasserbad sehr bald eine klare Lösung, aus der sich auf Zusatz von Wasser und verdünnter Säure ein schnell erstarrendes, in Alkohol leicht lösliches, in Äther unlösliches Öl — die im folgenden Abschnitt beschriebene quaternäre Verbindung $[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5]_2N.(CH_3)_2.J$ — abscheidet. Ein Teil des Körpers bleibt in Lösung und scheidet sich auf Zusatz von Alkali mit dem Dimethyl-benzoylcadaverin zusammen ab. Setzt man Äther zu, so geht das letztere in den Äther, die quartäre Verbindung dagegen bleibt zwischen der wäßrigen und ätherischen Schicht suspendiert und kann durch Filtration leicht gewonnen werden. Aus 32 g Jodamyl-benzamid erhält man 16 g benzoylierte Base und 9 g quartäres Produkt.

Wird die benzoylierte Base mit Salzsäure auf 150° unter Druck erhitzt, die gebildete Benzoesäure entfernt und die salzsaure Lösung

[1]) Ann. d. Chem. **279**, 351 [1894].
[2]) Vergl. Tafel und Fenner, loc. cit.
[3]) Diese Berichte **43**, 2046 [1910].

mit viel Alkali versetzt, so scheidet sich eine wasserhelle, nur schwach riechende Flüssigkeit ab, die an der Luft nur langsam Kohlensäure und Wasser anzieht und daher ohne besonderen Schutz gegen die Einwirkung der Atmosphäre gehandhabt werden kann. Sie siedet völlig konstant bei 181—182° und besitzt die Zusammensetzung eines dimethylierten Pentamethylendiamins.

0.1574 g Sbst.: 0.3729 g CO_2, 0.2011 g H_2O. — 0.1645 g Sbst.: 30.5 ccm N (19°, 763 mm).

$(CH_3)_2N.(CH_2)_5.NH_2$. Ber. C 64.61, H 13 9, N 21.54.
Gef. » 64.61, » 14.2, » 21.41.

Sie bildet ein öliges, nur sehr langsam zu einer amorphen Masse erstarrendes Platinsalz, dagegen ein schön krystallisierendes Goldsalz, welches in konzentrierten Lösungen zwar zuerst ölig ausfällt und nach einigem Stehen sich in ein Aggregat von gelben Krystallen verwandelt, aus verdünnten Lösungen aber bei langsamem Verdunsten direkt in prachtvollen gelben Säulen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 168°. Mit Benzoylchlorid liefert die Base das Ausgangsprodukt zurück, woraus folgt, daß sie in der Tat das asymmetrische und nicht, wie man aus dem Verhalten an der Luft schließen könnte, das symmetrische Dimethyl-cadaverin darstellt. Erwärmt man sie im Rohr, so findet selbst bei 50-stündigem Verbleiben bei einer zwischen 210° und 220° liegenden Temperatur nicht die geringste Veränderung statt. Setzt man zu ihrer essigsauren, salzsauren oder stark schwefelsauren Lösung Natriumnitrit, so treten lediglich Stickstofftrioxyd-Dämpfe auf, die Base selbst aber wird auch bei Anwendung eines Überschusses an Natriumnitrit und längerem Stehenlassen oder Erwärmen nicht im geringsten verändert.

Diäthyl-benzoyl-pentamethylendiamin, $(C_2H_5)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, bildet sich quantitativ schon bei kurzem Erwärmen von Diäthylamin (2 Mol.) mit Jodamyl-benzamid und stellt eine unter 10 mm Druck bei 232—234° siedende dicke Flussigkeit dar.

0.2071 g Sbst.: 0.5600 g CO_2, 0.1905 g H_2O.

$(C_2H_5)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 73.3, H 9.92.
Gef. » 73.74, » 10.2.

Die Verbindung, die in Eis erstarrt, bei Zimmertemperatur aber wieder schmilzt, liefert sowohl ein öliges Pikrat, als auch ein öliges Jodmethylat. Das aus ihr durch Verseifung mit Salzsäure im Rohr hervorgehende *as*-Diäthyl-pentamethylendiamin siedet unter 10 mm Druck bei 87—88°,

0.2016 g Sbst: 0.5073 g CO_2, 0.2576 g H_2O. — 0.1478 g Sbst.: 23.7 ccm N (23°, 754 mm).

$(C_2H_5)_2N.(CH_2)_5.NH_2$. Ber. C 68.35, H 13.92, N 17.73,
Gef. » 68.63, » 14.16, » 17.92.

ist farblos, fast ganz geruchlos und verändert sich beim Stehen an der Luft noch weniger als die Methylbase.

Das Platinsalz scheidet sich beim Stehen der konzentrierten Lösung in schönen, zu Rosetten gruppierten, roten Krystallnadeln ab und schmilzt unter Aufschäumen bei 215°.

0.1501 g Sbst.: 0.0517 g Pt.

Ber. Pt 34.33. Gef. Pt 34.44.

Das zuerst ölig ausfallende Pikrat wird schnell fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110°.

Wie die Methylverbindung bleibt die Base unverändert, wenn man sie mit salpetriger Säure behandelt und verändert sich auch nicht im geringsten bei längerem Erhitzen auf Temperaturen über 200°.

Diisobutyl-benzoyl-pentamethylendiamin, $(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, bildet sich mit Hilfe von Diisobutylamin merklich langsamer als die Äthylverbindung. Die auch nach 10-stündiger Erwärmung sich in Salzsäure nicht ganz klar lösende Reaktionsmasse wird von unverändertem Jodamyl-benzamid abfiltriert, das unverbrauchte Diisobutylamin nach dem Alkalischmachen mit Wasserdampf abgeblasen und die im Rückstand bleibende benzoylierte Base nach dem Trocknen fraktioniert. Sie siedet unter 10 mm Druck der Hauptsache nach bei 250° unter ganz geringer Zersetzung und bildet ölige Salze.

0.2280 g Sbst.: 0.6300 CO_2, 0.2287 g H_2O.

$(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 74.51, H 11.1.
Gef. » 75.35, » 11.1.

Das Diisobutyl-pentamethylendiamin, welches wie die niederen Homologen farb- und geruchlos ist, weder durch salpetrige Säure, noch durch längeres Erhitzen auf 200° merklich verändert wird, siedet unter 11 mm Druck bei 126—127°.

0.1746 g Sbst.: 0.4669 g CO_2, 0.2255 g H_2O.

$(C_4H_9)_2N.(CH_2)_5.NH_2$. Ber. C 72.9, H 14.0.
Gef. » 72.93, » 14.3.

Es liefert ein öliges Pikrat und ein charakteristisches, beim Stehen der konzentrierten Lösung in roten Nadeln krystallisierendes Platinsalz vom Schmp. 212°.

0.1029 g Sbst.: 0.0322 g Pt.

Ber. Pt 31.25. Gef. Pt 31.29.

as-Methyl-phenyl-pentamethylendiamin. Mit Methylanilin setzt sich Jodamyl-benzamid noch viel langsamer als mit Diisobutylamin um. Nach 50-stündigem Erhitzen auf 100° ist noch etwa der dritte Teil des Jodids unverbraucht resp. durch das lange Erhitzen anderweitig zersetzt. Man filtriert nach reichlichem Zusatz von Salzsäure von einer halbfesten, unlöslichen, bläulich gefärbten Masse, treibt nach dem Alkalischmachen das Methylanilin mit

Wasserdampf ab und verseift das nicht flüchtige, zähe, nicht erstarrende Öl in der gewöhnlichen Weise mit Salzsäure. Das dabei resultierende Methyl-phenyl-pentamethylendiamin stellt eine fast geruchlose, gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die bei 16 mm Druck fast konstant bei 180° destilliert.

0.1652 g Sbst.: 0.4559 g CO_2, 0.1595 g H_2O. — 0.2109 g Sbst.: 27.3 ccm N (20°, 763 mm).

$C_6H_5.N(CH_3).(CH_2)_5.NH_2$. Ber. C 75.00, H 10.41, N 14.58.
Gef. » 75.24, » 10.73, » 14.75.

Das Pikrat ist ölig; das zuerst auch ölig ausfallende Platinsalz erstarrt zwar bald zu schönen, roten Krystallen, schon nach kurzer Zeit setzt aber an der Oberfläche ein Zersetzungsprozeß ein, und es beginnt unter Schwarzfärbung eine Abscheidung von metallischem Platin. Auf Zusatz von Natriumnitrit zur schwach sauren Lösung der Base färbt sich letztere braun, es findet aber keine oder nur eine minimale Gasentwicklung statt. Mit Alkali wird aus der nitrosierten Lösung eine halbfeste, schwarzbraune Masse gefällt, die sich nicht weiter reinigen läßt und wahrscheinlich das im aromatischen Kern nitrosierte Phenyl-methyl-pentamethylendiamin darstellt.

Das zum Vergleich mit den primär-tertiären Basen der Pentamethylendiamin-Reihe dargestellte *o*-γ-Dimethylamidopropyl-anilin, $(CH_3)_2N.(CH_2)_3.C_6H_4.NH_2(o)$, läßt sich nur fassen, wenn man *o*-γ-Chlor- und nicht *o*-γ-Jodpropyl-benzanilid als Ausgangsmaterial nimmt. Die Jodverbindung, die sehr schnell und energisch auf Amine einwirkt, setzt sich nämlich mit Dimethylamin fast ausschließlich zu einer Verbindung von quaternärem Ammoniumcharakter um, die sich schwer in Wasser, gar nicht in Äther, leicht in Alkohol löst und nur schlecht krystallisiert. Die Chlorverbindung dagegen, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$, wirkt zwar sehr langsam, läßt aber einen fast vollständigen Austausch des Chlors gegen den Rest $-N(CH_3)_2$ zu, wenn man sie im Rohr mit etwas überschüssigem Dimethylamin (3 Mol.) auf dem Wasserbad erwärmt: das feste Chlorid verschwindet allmählich, und an seiner Stelle scheidet sich ein dickes, gelblich gefärbtes Öl ab. Setzt man nach 20-stündigem Erhitzen und häufigem Umschütteln Wasser und verdünnte Salzsäure zu, so bleibt nur eine kleine Menge einer öligen Verbindung zurück, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Äther wahrscheinlich auch quaternärer Natur ist. Das mit Alkali versetzte Filtrat scheidet neben weiteren kleinen Mengen desselben Körpers als Hauptprodukt das Dimethylamidopropyl-benzanilid als zähes, in Äther lösliches, nicht erstarrendes Öl ab, dessen Salze gleichfalls ölig sind. Mit Salzsäure bei 150° erhält man hieraus das primär-tertiäre Diamin, welches unter 15 mm völlig konstant bei 151° als farblose, geruchlose, schwer bewegliche Flüssigkeit übergeht.

0.1852 g Sbst.: 0.5019 g CO_2, 0.1743 g H_2O. — 0,1322 g Sbst.: 18.8 ccm N (23°, 752 mm).

$NH_2.C_6H_4.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$. Ber. C 74.15, H 10.11, N 15 73.
Gef. » 73.90, » 10.44, » 15.87.

Mit Pikrinsäure liefert die Base ein in kaltem Alkohol nicht leicht lösliches Pikrat, das bei 173—174° schmilzt,

0 1151 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 762 mm).

Ber. N 17.61. Gef. N 17.3,

mit Salzsäure ein festes, weißes, in kaltem Alkohol nicht leicht lösliches Chlorhydrat, das sich an der Luft bald tief grün färbt und mit Platinchlorwasserstoffsäure zu einem auch in heißem Wasser kaum löslichen Platinsalz zusammentritt. Dieses scheidet sich in Form eines rotgelben, schweren Niederschlags ab und schmilzt bei 213° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung.

0.1520 g Sbst.: 0.0503 g Pt.

Ber. Pt 33.16. Gef. Pt 33.10.

Behandelt man die Base in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so setzt alsbald — im Gegensatz zu den vier in diesem Abschnitt beschriebenen Aminen — eine stürmische Stickstoffentwicklung ein, die man in bekannter Weise durch Erwärmen zu Ende führt. Die sich bräunlich färbende, aber vollkommen klar bleibende Lösung, scheidet auch beim Alkalischmachen nichts ab, woraus der erwartete Ersatz der aromatischen Amidogruppe durch das Phenolhydroxyl gefolgert werden kann. Macht man die saure Lösung soda-alkalisch und extrahiert mit Äther, so geht in den letzteren ein nicht erstarrendes Öl über, welches zweifellos das o-γ-Dimethylamidopropylphenol darstellt. Ich habe mich einstweilen mit einer Stickstoffbestimmung der neuen Verbindung begnügt, aus der in der Tat das Vorhandensein von nur einem Stickstoffatom folgt.

0.2070 g Sbst.: 14.4 ccm N (24°, 745 mm).

(o)$OH.C_6H_4.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.60.

Die Base, die in ihrer Konstitution eine große Ähnlichkeit mit dem physiologisch interessanten Hordenin (p) $OH.C_6H_4.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$, zeigt, soll nebst ihren Derivaten noch nach verschiedenen Richtungen eingehend untersucht werden.

III. Derivate des Di-ε-amidoamyl-amins.

Das Dibenzamidoamyl-dimethyl-ammoniumjodid, das in beträchtlicher Menge als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Jodamylbenzamid auf Dimethylamin entsteht und auch leicht aus Dimethylbenzoyl-cadaverin und Jodamyl-benzamid erhalten werden kann, wird am besten durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, von dem es reichlich in der Wärme, sehr schwer in der Kälte gelöst wird. Es scheidet sich in schneeweißer Form ab und schmilzt bei 162°.

0.2576 g Sbst.: 0.1100 g AgJ.

$[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5]_2N(CH_3)_2.J$. Ber. J 23.05. Gef. J 23.08.

Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160° verliert es die beiden Benzoylreste und geht in das Dijodhydrat des Di-ε-amidoamyl-dimethyl-ammoniumjodids über. Dieses bleibt nach dem Ausäthern der Benzoesäure und Eindampfen der sauren Flüssigkeit als braune Krystallmasse zurück, ist in Alkohol sehr schwer löslich und wird durch Waschen mit Alkohol sehr leicht in schneeweißer, analysenreiner Form erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°.

0.1856 g Sbst.: 0.2179 g AgJ.

$[HJ, NH_2.(CH_2)_5.]_2N(CH_3)_2.J$. Ber. J 63.6. Gef. J 63.5.

Das analoge Dichlorhydrat des Di-ε-amidoamyl-dimethyl-ammoniumchlorids erhält man, wenn man in der bekannteu Weise das benzoylierte quaternäre Jodid mit Chlorsilber umsetzt und das resultierende zähflüssige, zum Krystallisieren wenig neigende, quaternäre, benzoylierte Chlorid, $[C_6H_5CO.NH.(CH_2)_5]_2N(CH_3)_2.Cl$, mit Salzsäure erhitzt. Auch das Chlorid ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und schmilzt bei 240°.

0.1299 g Sbst.: 0.1712 g AgCl.

$[HCl, NH_2.(CH_2)_5]_2N(CH_3)_2.Cl$. Ber. Cl 32.82. Gef. Cl 32.60.

Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert es ein in heißem Wasser leicht lösliches Platinsalz, das bei 221° schmilzt.

0.1752 g Sbst.: 0.0622 g Pt.

Ber. Pt 35.3. Gef. Pt 35.5.

Wird das Dijodhydrat des quaternären Jodids erschöpfend methyliert, so resultiert das zugehörige *tris*-quaternäre Ammoniumjodid, für welches ein einfacher Name nicht leicht konstruiert werden kann. Es ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bis 300° nicht.

0.1662 g Sbst.: 9.2 ccm N (22°, 743 mm). — 0.1608 g Sbst.: 0.1646 g AgJ.

$(CH_3)_3\underset{J}{N}.(CH_2)_5.\underset{J}{N}(CH_3)_2.(CH_2)_5.\underset{J}{N}(CH_3)_3$. Ber. J 55.8, N 6.15.
Gef. » 55.4, » 6.13.

Das zugehörige quaternäre Chlorid ist außerordentlich hygroskopisch und liefert mit Platinchlorwasserstoffsäure nur in konzentrierter Lösung einen Niederschlag, der sich leicht in Wasser löst und beim Verdunsten der Lösung in schönen, roten Krystallnadeln herauskommt. Das Salz schwärzt sich etwas über 250° und schmilzt bei 260°.

0.1722 g Sbst.: 0.0552 g Pt.

Ber. Pt 32.02. Gef. Pt 32.05.

Während somit die an Methyl reichen Derivate des Di-ε-amidoamylamins ohne Mühe zugänglich sind, bietet die Darstellung der

methylärmeren Verbindungen und auch der Stammsubstanz weit größere Schwierigkeiten. Aus dem Dijod- (resp. Dichlor-)hydrat des Di-ε-amidoamyl-dimethyl-ammoniumjodids (resp. -chlorids) und aus dem *tris*-quaternären Jodid (resp. Chlorid) wird zwar beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Jod- (resp. Chlor-)Methyl abgespalten, aber die Abspaltung ist eine ganz geringe, und nebenher scheinen andere Zersetzungen stattzufinden. Läßt man andererseits Jodamyl-benzamid auf Methylamin einwirken, so führt die unter Erwärmung eintretende Reaktion der Hauptsache nach zu einer in Wasser, verdünnten Säuren und Äther unlöslichen, quaternären Verbindung (wahrscheinlich $[C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5]_3N(CH_3).J$), die ein nicht festwerdendes Öl darstellt, und nur in geringer Menge bildet sich daneben ein flüssiger Körper von basischen Eigenschaften, welcher (nicht ganz konstant) bei nahezu derselben Temperatur wie das Dimethyl-benzoyl-pentamethylendiamin siedet (ca. 220—228° unter 10 mm Druck) und wie auch sein Stickstoffgehalt zeigt, im wesentlichen aus der entsprechenden Monomethylverbindung $CH_3.NH.(CH_2)_5.NH.CO\,C_6H_5$ besteht. Alkoholisches Ammoniak und Jodamyl-benzamid liefern, wie zu erwarten war, hauptsächlich auch eine quaternäre Verbindung von unerquicklichen Eigenschaften.

Versucht man ferner nach der von Marckwald ausgearbeiteten Methode [1]) in das Molekül des Benzol- oder *p*-Toluol-sulfamids bei Gegenwart von Alkali (2 Mol.) Jodamylbenzamid (2 Mol.) einzuführen, so zeigt sich, daß selbst nach langem Kochen das Alkalihydroxyd nicht vollständig in Alkalijodid übergeht. Das durch Wasser aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene, noch jodhaltige, zähe Öl liefert zwar, wenn man es mit rauchender Jodwasserstoffsäure verseift, nach dem Entfernen der Benzoesäure eindampft und den braunen, etwas schmierigen Salzrückstand mit Alkohol behandelt, ein weißes Salz, das annähernd die Zusammensetzung des Di-ε-amidoamylamin-tri-Jodhydrats besitzt ($NH_2.(CH_2)_5.NH.(CH_2)_5.NH_2, 3HJ$ Ber. J 66.72, N 7.35; Gef. J 67.6, N 7.7), aber seine Menge ist so verschwindend gering, daß eine Darstellung der Base auf diesem Wege aussichtslos ist.

Ich habe schließlich noch versucht, mit Hilfe der Bromcyan-Aufspaltung des Piperidinringes das Ziel zu erreichen und zwar ausgehend vom Benzamidoamyl-piperidin, $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.N{<}C_5H_{10}$; behandelt man es mit Bromcyan, so erhält man ein zähes, bromhaltiges Öl, das entsprechend meinen früheren Beobachtungen über

[1]) Diese Berichte 31, 3264 [1898].

die Bromcyan-Aufspaltung[1]) im wesentlichen unzweifelhaft aus dem gebromten Amid, $C_6H_5.CO.NH.(CH_2)_5.N(CN).(CH_2)_5.Br$, besteht und somit bis auf das endständige Bromatom die Struktur des gesuchten Triamins besitzt. Aber auch hieraus war es mir nicht möglich, durch Kondensation mit Phthalimidkalium und Verseifung des wenig erquicklich aussehenden Kondensationsproduktes zum Chlor-, Brom- oder Jodhydrat des Triamins zu gelangen, so daß ich einstweilen diese sehr zeitraubenden Versuche aufgegeben habe. Soviel kann man jedenfalls sagen, daß die Synthese der nach mancher Richtung interessanten Triamine, $NH_2.X.NH.X.NH_2$, mit etwas längeren Kohlenstoffketten .X. sich erheblich schwieriger gestalten wird, als die Darstellung des einzigen bisher bekannten Körpers von diesem Typus, der Base $NH_2.(CH_2)_2.NH.(CH_2)_2.NH_2$, die sich nach Hofmann[2]) ohne größere Schwierigkeiten unter den Einwirkungsprodukten von Äthylenbromid auf Ammoniak fassen läßt.

454. J. v. Braun: Umwandlung hydrierter Carbazole in Derivate des *o*-Amido-diphenyls.

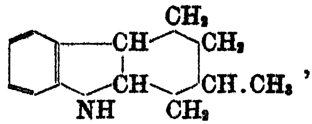
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor nicht langer Zeit ist von Borsche[3]) gezeigt worden, daß der von Drechsel[4]) am Cyclohexanon und von Baeyer[5]) an der Cyclohexanon-carbonsäure mit Hilfe von Phenylhydrazin durchgeführte Fischersche Indol-Ringschluß sich auch bei den Alkylderivaten des Hexanons und bei substituierten Phenylhydrazinen durchführen läßt, und daß die dabei entstehenden tetrahydrierten Carbazol-Verbindungen sich (ähnlich den Indolen) mit Zinn und Salzsäure zu hexahydrierten Carbazolen reduzieren lassen. Den Gedanken, auf die dadurch leicht zugänglich gewordenen, in dem einen Kern vollständig hydrierten Verbindungen der Carbazol-Reihe die Chlorphosphor-Aufspaltung, die sich bei hydrierten Indolen durchführen läßt[6]), anzuwenden, hat auf Borsches

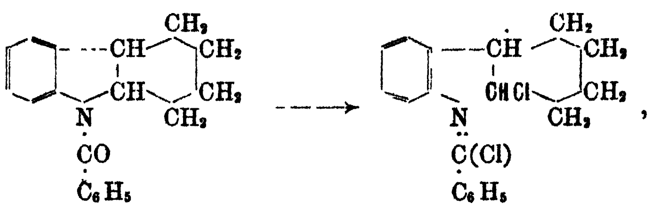
[1]) Diese Berichte 40, 3931 [1907]. [2]) Diese Berichte 23, 1711 [1890].
[3]) Ann. d. Chem. 359, 49 [1908].
[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 69 [1888].
[5]) Ann. d. Chem. 278, 88 [1894]. [6]) Diese Berichte 37, 4581 [1904].

Veranlassung W. Bothe zu realisieren versucht[1]) und zwar am 4-Methyl-hexahydrocarbazol,



ohne indessen ein wohlcharakterisiertes Aufspaltungsprodukt isolieren zu können.

Da ich bisher auf cyclische Basen, die der Aufspaltung durch Chlorphosphor widerstehen, nicht gestoßen war und die Kenntnis solcher Fälle mir von Wert schien, so habe ich im Einverständnis mit Hrn. Prof. Borsche diese Versuche wieder aufgenommen. Dabei konnte ich feststellen, daß die Aufarbeitung der bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Benzoylderivate von Hexahydrocarbazolen resultierende Reaktionsmasse in der Tat Schwierigkeiten bietet, daß sich aber aus ihr doch wohlcharakterisierte Aufspaltungsprodukte isolieren lassen; sie sind chlorfrei, relativ arm an Wasserstoff und erweisen sich — wie an dem nicht substituierten Vertreter der Körperklasse nachgewiesen wurde — als Derivate des *o*-Amidodiphenyls. Sie kommen jedenfalls dadurch zustande, daß das primäre chlorhaltige Aufspaltungsprodukt, z. B.



Salzsäure verliert und der entstandene partiell hydrierte Benzolkern (wahrscheinlich unter Mitwirkung des Chlorphosphors) zum aromatischen Kern oxydiert wird.

Wird Hexahydrocarbazol nach Schotten-Baumann benzoyliert, so erhält man die Benzoylverbindung als ein dickes gelbliches Öl, das durch Destillation in Vakuum (Sdp. ca. 270° unter 10 mm Druck) gereinigt werden kann.

0.2053 g Sbst.: 9.3 ccm N (7°, 736 mm).

$C_{12}H_{14}N.CO.C_6H_5$. Ber. N 5.05. Gef. N 5.31.

Mischt man es mit 1 Mol. PCl_5 und erwärmt auf dem Wasserbade, so geht der Chlorphosphor langsam in Lösung. Man steigt dann mit der Temperatur im Ölbade auf 120° herauf, bleibt etwa

[1]) Vergl. dessen Dissertation, Göttingen 1908.

eine Stunde bei dieser Temperatur, kühlt ab und setzt Wasser zu. Das ausgefällte, gelbbraun gefärbte Öl wird nun zur Reinigung in Alkohol gelöst, durch Zusatz von Ligroin werden schmierige Bestandteile ausgefällt, das Filtrat eingedampft und der schon hellere Rückstand noch ein- bis zweimal in derselben Weise behandelt. Das nach dieser Behandlung hellgelb gewordene Öl erstarrt, wenn man es einige Zeit in der Kälte stehen läßt, wird auf Ton von öligen Beimengungen befreit und kann schließlich durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol schneeweiß erhalten werden.

0.1782 g Sbst.: 0.5439 g CO_2, 0.0913 g H_2O. — 0.2177 g Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 744 mm).

$C_6H_5.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 83.51, H 5.5, N 5.13.
Gef. » 83.24, » 5.7, » 5.22.

Die Verbindung, die bei 95° schmilzt[1]), erweist sich identisch mit dem Benzoylderivat des *o*-Amido-diphenyls, das zum Vergleich aus dem Fluorenon nach der Methode von Graebe[2]) dargestellt wurde.

Ganz ähnlich verläuft auch die Reaktion zwischen Chlorphosphor und dem bereits von Borsche (l. c.) dargestellten Benzoylderivat des 4-Methyl-hexahydrocarbazols (siehe Formel S. 2880) vom Schmp. 89°. Das in analoger Weise isolierte Reaktionsprodukt ist in Alkohol etwas schwieriger löslich, scheidet sich daraus als weiße faserige Krystallmasse ab und schmilzt bei 122°.

0.1223 g Sbst.: 0.3724 g CO_2, 0.0630 g H_2O. — 0.1990 g Sbst.: 9 ccm N (23°, 741 mm).

$CH_3.C_6H_4.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Ber. C 83.62, H 5.92, N 4.87.
Gef. » 83.05, » 5.72, » 4.97.

Die Ausbeuten an den Aufspaltungsprodukten sind relativ gering (20—25% der Theorie), so daß für die Darstellung des *o*-Amidodiphenyls selbst die Methode kaum in Betracht kommen dürfte. Sie mag aber vielleicht gelegentlich von Nutzen sein für die Darstellung substituierter *o*-Amidodiphenyl-Körper, für die es an anderen Methoden fehlt, um so mehr als es nicht ausgeschlossen ist, daß man durch Anwendung von Resten anderer Säuren, als der Benzoesäure, zu schwerer löslichen und daher leichter faßbaren Aufspaltungsprodukten gelangen wird.

[1]) In der kurzen Notiz in der Wallach-Festschrift (S. 349) ist versehentlich der Schmp. 102° angegeben worden.

[2]) Ann. d. Chem. **279**, 266 [1894].

455. R. Engeland und Fr. Kutscher: Die Synthese der γ-Guanidino-buttersäure.

[Aus dem Physiologischen Institut zu Marburg. Physiol.-Chem. Abt.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

Bei der Oxydation des Arginins mit Bariumpermanganat wurde von Kutscher[1]) zuerst die bis dahin unbekannte γ-Guanidino-buttersäure erhalten und damit ein wichtiger Beweis dafür erbracht, daß das Arginin in der Tat ein Guanidinderivat sei. Den gleichen Körper erhielten wir bei der Oxydation von Guanidino-butylamin (Agmatin) neben Guanidin und Bernsteinsäure. Die γ-Guanidino-buttersäure steht demnach zu physiologisch wichtigen Substanzen in naher Beziehung und verdient schon deshalb unser Interesse, zumal man sie neben Agmatin wahrscheinlich auch in Gär- und Faulflüssigkeiten finden wird. Da ihre Darstellung über das Arginin resp. Agmatin einiges Geschick und Mühe erfordert, geben wir im Nachfolgenden eine einfache Synthese für sie an.

Man mischt nach bekanntem Schema[2]) die konzentrierten Lösungen von 1.0 g Cyanamid mit 2.0 g γ-Amino-buttersäure, macht das Ganze durch einige Tropfen 10-prozentiger Ammoniaklösung deutlich alkalisch und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur leicht bedeckt fünf Wochen stehen. Das verdunstete Ammoniak ersetzt man von Zeit zu Zeit. Die gebildete γ-Guanidinobuttersäure setzt sich allmählich in harten Drusen, die aus kurzen, kräftigen Säulen bestehen, ab. Das Reaktionsprodukt saugt man ab und wäscht es mit kaltem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist. Die Ausbeute, lufttrocken gewogen, beträgt, wenn man die obengenannten Mengen an Ausgangsmaterial verwendet, 1.5—2.0 g.

Zur weiteren Reinigung führt man die freie Guanidinobuttersäure in das Hydrochlorid über, das in konzentrierter Salzsäure schwer, in absolutem Alkohol kaum löslich ist und sich mit den genannten Flüssigkeiten ohne starke Verluste auswaschen läßt. Zur bequemen Identifizierung haben wir in unseren Versuchen das gewonnene Hydrochlorid in wenig Wasser, dem ein Tropfen Salzsäure zugesetzt war, gelöst und mit 30-prozentiger wäßriger Goldchloridlösung gefällt. Es schießt in breiten, glänzenden Platten das schöne, in Wasser schwer lösliche Aurat an. Dasselbe ist sofort analysenrein.

0.1109 g Sbst.: 0.0473 g Au.

$C_5H_{12}N_3O_2AuCl_4$. Ber. Au 40.7. Gef. Au 40.7.

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **32**, 413.

[2]) Siehe Strecker, Jahresber. über die Fortschr. der Chem. **1868**, 686

Das analysenreine Aurat schmilzt zwischen 198—200° (unkorr.) zu einer klaren roten Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Das aus analysiertem Aurat regenerierte Chlorid schmilzt bei 184°. Es ist durch Phosphorwolframsäure in starker Verdünnung fällbar, nicht aber (im Gegensatz zum Guanidin) durch Pikrinsäure resp. Natriumpikrat. Die durch Oxydation von Arginin und Agmatin gewonnenen Präparate verhalten sich vollkommen wie die synthetische γ-Guanidino-buttersäure.

456. A. Bistrzycki und Louis Mauron: Entcarbonylierung der durch Paarung von Phenyl-brenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehenden tertiären Säuren.

(Eingegangen am 15. Oktober 1910.)

Nachdem im unterzeichneten Laboratorium gezeigt worden war, daß tertiäre Säuren, wie die Triphenyl-essigsäure[1]) (I) oder die Methyl-diphenyl-essigsäure[2]) (II), bei der Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure quantitativ Kohlenmonoxyd abspalten, hätte es fast selbstverständlich erscheinen können, daß auch Säuren vom Typus der Benzyl-diphenyl-essigsäure (III) unter den gleichen Umständen Kohlenoxyd in äquimolekularer Menge abgäben.

I. $(C_6H_5)_2C<^{C_6H_5}_{CO_2H}$. II. $(C_6H_5)_2C<^{CH_3}_{CO_2H}$. III. $(C_6H_5)_2C<^{CH_2.C_6H_5}_{CO_2H}$.

Wir haben es trotzdem nicht für überflüssig gehalten, diese Annahme experimentell zu prüfen, zumal da sich ja schon bei anderer Gelegenheit[3]) ergeben hatte, daß kleine Verschiedenheiten in der Konstitution zweier Säuren sehr beträchtliche Unterschiede bei ihrer Entcarbonylierung zur Folge haben können. In der Tat haben wir nun gefunden, daß die untersuchten Säuren vom Typus III, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, zwar auch leicht und reichlich Kohlenoxyd liefern, jedoch nicht quantitativ, sondern nur zu $^2/_3$—$^3/_4$ der berechneten Menge. Diese Unvollständigkeit der Reaktion beruht vielleicht auf einer gleichzeitig vor sich gehenden teilweisen Sulfonierung der Säure, deren sulfonierter Anteil sich der Kohlenoxyd-Abspaltung unter den gewählten Bedingungen anscheinend entzieht.

[1]) Bistrzycki und Gyr, diese Berichte 38, 839, 1822 [1905].
[2]) Bistrzycki und Reintke, ebenda S. 840.
[3]) Bistrzycki und v. Weber, diese Berichte 43, 2504 [1910].

Die Reaktionsprodukte sind in kaltem Wasser leicht löslich, also höchst wahrscheinlich gleichfalls, jedoch wohl sekundär entstandene Sulfonsäuren[1]) (oder Alpharyl-schwefelsäuren). Diese Feststellung überraschte uns, da die Methyl-diaryl-essigsäuren unter den gleichen Umständen keine Sulfonierung erfahren, sondern die entsprechenden Diaryl-äthylene geliefert hatten, z. B.[2]):

$$(CH_3.C_6H_4)_2C(CH_3).COOH = (CH_3.C_6H_4)_2C:CH_2 + CO + H_2O.$$

Triaryl-äthylene, deren Bildung wir hiernach in unserem Falle erwartet hatten, ließen sich auf diesem Wege nicht gewinnen.

Die verschiedenen Benzyl-diaryl-essigsäuren haben wir aus Phenyl-brenztraubensäure und aromatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt unter Verwendung von abgekühlter konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel, ganz so wie C. Böttinger[3]) und Haiß[4]) und später Bistrzycki und Reintke[5]) die Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen gepaart hatten. Dabei zeigte sich die Phenyl-brenztraubensäure minder reaktionsfähig als die nicht phenylierte Säure: Während letztere mit Benzol und *m*-Xylol etwa ebenso leicht reagiert wie mit Toluol und *o*-Xylol, gelang es uns nicht oder nur höchst mangelhaft, erstere Säure mit Benzol und *m*-Xylol zu kondensieren; mit Toluol, Äthylbenzol und *o*-Xylol vereinigte sie sich aber unter den gleichen Bedingungen ohne Schwierigkeit. Brenztraubensäure und *p*-Xylol liefern in anomaler Reaktion 2.5-Dimethyl-atropasäure[6]), die phenylierte Säure ergab uns dagegen in diesem Falle eine Sulfonsäure, deren Konstitution wir noch nicht ermittelt haben.

Experimentelles.

Zur Gewinnung der Phenyl-brenztraubensäure eignet sich nach unseren Erfahrungen am besten die Methode von Erlenmeyer jun., nach der zunächst Benzylcyanid und Oxalester mittels Natriumäthylat (in alkoholischer Lösung) zu Phenyl-cyan-brenztraubensäureester kondensiert werden, der dann beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlendioxyd-Entwicklung die gewünschte Säure liefert.

Indem wir, von der Vorschrift Erlenmeyers[7]) etwas abweichend, in eine Lösung von 9.2 g Natrium in 220 ccm absolutem Alkohol 58.5 g Oxalester und 47 g Benzylcyanid ohne abzukühlen eintrugen, weiter aber jener

[1]) Vergl. Bistrzycki und Mauron, ebenda **40**, 4372, 4377 [1907].

[2]) Bistrzycki und Reintke, diese Berichte **38**, 840 [1905].

[3]) Ebenda **14**, 1595 [1881]. [4]) Ebenda **15**, 1474 [1882].

[5]) a. a. O. — Vergl. auch O. Fischer und Castner, Journ. f. prakt. Chem., N. F. **82**, 284, 285 [1910].

[6]) Bistrzycki und Reintke, diese Berichte **38**, 844 [1905].

[7]) Ann. d. Chem. **271**, 173 ff. [1892].

Vorschrift folgten, erhielten wir 70 g rohen oder 60 g reinen Cyanester, während Erlenmeyer als Ausbeute an rohem Ester nur ungefähr 47 g angibt.

Wie neuerdings C. F. Lamoni[1]) beobachtet hat, kann man die Ausbeute an reinem Ester sogar bis auf 72 g steigern, wenn man das nach unseren obigen Angaben bereitete Kondensationsgemisch vor der Weiterverarbeitung über Nacht stehen läßt.

Die Verseifung des Cyanesters kann nach der Vorschrift von Erlenmeyer und Arbenz[2]) erfolgen. Bessere Ausbeuten erzielten wir, als wir je 16 g Ester mit einer noch warmen Mischung von 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 736 ccm Wasser am Rückflußkühler rasch zum Sieden erhitzten. Sobald der Ester vollständig gelöst war (meist nach etwa ³/₄ Stunden), ließ man die Lösung erkalten, wobei die Phenyl-brenztraubensäure — wenn der Ester ganz rein gewesen war — in glänzend weißen Blättchen und in fast theoretischer Ausbeute (bis zu 95 %) auskrystallisierte[3]). — War hingegen der verwendete Ester stark gelb gefärbt, also unrein, oder ließ man zu lange kochen, so krystallisierte die Säure unter geringer Verharzung aus. In diesem Falle wurde das abfiltrierte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Produkt in mäßig konzentrierter Sodalösung aufgenommen und die alkalische Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Dabei scheiden sich die Verunreinigungen und Nebenprodukte sofort aus, während die Phenyl-brenztraubensäure noch einige Zeit in Lösung bleibt. Man filtriert sogleich möglichst schnell. Aus dem Filtrat krystallisiert nun, namentlich bei weiterem Zusatz von Salzsäure, die Ketosäure sehr schön aus. Gewöhnlich wurde sie noch aus Aceton + Wasser oder aus Chloroform umkrystallisiert. — Bei mehrmonatigem Aufbewahren in Stöpselgläsern erwies sich die Säure als nicht ganz beständig. Sie färbte sich rötlich und schien einer langsamen Oxydation zu unterliegen, worauf das Auftreten eines Geruches nach Benzaldehyd hindeutete.

α-Benzyl-4.4'-ditolyl-essigsäure (α,α-Di-[p-tolyl-]-β-phenyl-propionsäure), $C_6H_5.CH_2.C(\overset{(1)}{C_6}H_4.\overset{(4)}{C}H_3)_2.COOH$.

In 45 ccm vorher auf —10° abgekühlte, etwa 95-prozentige, reine Schwefelsäure wurden allmählich, unter andauerndem, kräftigem Rühren (Turbine!) erst 5 g fein gepulverte Phenyl-brenztraubensäure, dann 10 g (= 11.6 ccm) reines Toluol eingetragen, indem die Temperatur nicht über —3° steigen gelassen wurde. Nach weiterem 2-stündigem Verrühren bei dieser (oder etwas niedrigerer) Temperatur wurde die breiig gewordene, dunkelgelbe Masse in ³/₄ l Eiswasser eingetragen, wobei sich ein weißer, pulveriger Niederschlag (8 g) abschied. Er krystallisierte aus Alkohol in feinen, glänzenden, farblosen Nädelchen oder — bei langem Stehen einer nicht zu konzentrierten, absolut-al-

[1]) Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1910, S. 18.

[2]) Ann. d. Chem. 333, 228 [1904].

[3]) Die schwefelsaure Mutterlauge kann zur Verseifung einer weiteren Menge des Cyanesters gebraucht werden.

koholischen Lösung — in ziemlich großen, meist zu dichten Aggregaten vereinigten, schiefen Prismen. Schmp. 176°. Leicht löslich in kaltem Benzol oder Äther, ziemlich schwer in siedendem Ligroin.

$C_{23}H_{22}O_2$. Ber. C 83.63, H 6.66.
Gef.[1]) » 83.10, 83.57, » 6.99, 6.75.

In Analogie zu der Säure aus Brenztraubensäure und Toluol, für welche die *para*-Stellung der Methylgruppen in den Toluolresten bewiesen wurde[2]), ist die vorliegende Verbindung als Benzyl-di-(*p*-tolyl-)essigsäure zu betrachten. Daß die Phenyl-brenztraubensäure in diesem Falle nicht etwa in ihrer desmotropen Form als Oxy-zimtsäure[3]), $C_6H_5.CH:C(OH).CO_2H$, reagiert und durch Kondensation und Addition eine Verbindung von der Formel $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH).CH(C_6H_4.OH).CO_2H$, geliefert hat, folgt daraus, daß das unzweifelhaft analog gebaute Kondensationsprodukt aus Anisol bei der Oxydation Di-*p*-anisyl-keton liefert[4]), also beide Anisolreste an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält.

Das Silbersalz, aus einer Lösung der Säure in Ammoniakwasser nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks gefällt, ist ein weißer, käsiger, ziemlich lichtbeständiger, in kochendem Wasser etwas löslicher Niederschlag.

$C_{23}H_{21}O_2Ag$. Ber. Ag 24.76. Gef. Ag 24.45.

Der Methylester wurde durch 3-stündiges Erhitzen der Säure (2 g) mit Jodmethan (0.9 g), Ätzkali (0.4 g) und Methylalkohol (12 ccm) im Rohr bei 100° erhalten und zwar zunächst als Öl, das langsam krystallisierte. Aus siedendem Methylalkohol, in dem er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert, bildet der Ester glänzende, farblose, sechsseitige Prismen vom Schmp. 117°.

$C_{24}H_{24}O_2$. Ber. C 83.72, H 6.97.
Gef. » 83.77, » 7.03.

Kohlenoxyd-Abspaltung. Mit konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur übergossen, löst sich die Benzyl-ditolyl-essigsäure allmählich, indem sie sich dabei orangegelb färbt. Alsbald tritt eine langsame Entwicklung von Kohlenoxyd auf, die lebhaft wird, wenn man die Flüssigkeit auf 30° erwärmt. Bei etwa 50° färbt sich die vorher hellgelbe Lösung rotbraun. Die quantitativen Kohlenoxyd-Abspaltungen wurden nach den Angaben von Bistrzycki und v. Siemiradzki[5]) vorgenommen.

$C_{23}H_{22}O_2 - CO$. Ber. CO 8.48. Gef. CO 5.30 (I), 5.40 (II), 5.55 (III).

[1]) Die Analysenprotokolle, sowie sonstige nähere Angaben finden sich in der Dissertation von L. Mauron, Freiburg (Schweiz) [1907].

[2]) Vergl. E. Reintke, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1905, S. 25.

[3]) Vergl. Ruhemann und Stapleton, Journ. Chem. Soc. 77, 241 [1900].

[4]) Lamoni, Dissert., Freiburg [Schweiz], 1910, S. 33.

[5]) Diese Berichte 39, 53 [1906].

Bei I und II wurde reine Schwefelsäure von 94—95% verwendet, bei III eine Mischung von 2 Vol. dieser konzentrierten Säure mit 3 Vol. rauchender Säure von ungefähr 7% Anhydridgehalt. Endtemperatur bei I 100°, wobei kein Schwefeldioxyd als Nebenprodukt auftrat; bei II 170°, wobei sich viel Schwefeldioxyd bildete, etwa 50 ccm, natürlich auch abhängig von der Dauer des Erhitzens; bei III 150°, dabei tiefe Bräunung der Lösung.

Die hinterbleibenden schwefelsauren Lösungen ergaben beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag, auch dann nicht, wenn die Reaktion ohne Erhitzen durchgeführt worden war.

α-Benzyl-di-(*p*-äthylphenyl-)essigsäure,

$$C_6H_5.CH_2.C(\overset{(1)}{C_6H_4}.\overset{(4)}{C_2H_5})_2.COOH.$$

Die Kondensation wurde wie die mit Toluol vorgenommenen unter Verwendung von 50 ccm Schwefelsäure, 3 g Phenyl-brenztraubensäure und 6 g Äthylbenzol, indem man die Temperatur ganz allmählich, schließlich bis auf höchstens 5° steigen ließ. Das gelbliche, halbfeste Rohprodukt erstarrte unter Wasser bald. Es krystallisierte aus Alkohol in Büscheln dicker Nadeln. Schmp. 183—184°. Ausbeute: 2.5 g reine Substanz. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig und krystallisiert aus letzterem auf Wasserzusatz in flachen, zugespitzten Prismen.

$C_{25}H_{26}O_2$. Ber. C 83.80, H 7.26.
Gef. » 83.96, » 7.20.

Der Äthylester wurde analog dem oben beschriebenen Methylester dargestellt. Farblose, mikroskopische Prismen aus Alkohol, darin schon in der Kälte beträchtlich löslich. Schmp. 61°.

$C_{27}H_{30}O_2$. Ber. C 83.94, H 7.77.
Gef. » 83.68, » 7.78.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Säure verlief ganz ähnlich wie im vorigen Fall.

$C_{25}H_{26}O_2$ — CO. Ber. CO 7.82. Gef. CO 6.04.

Entsprechend der hohen Endtemperatur von 280° entstand außerdem sehr viel Schwefeldioxyd (135 ccm).

α-Benzyl-di-(*o*-xylyl-)essigsäure,

$$C_6H_5.CH_2.C[\overset{(1)}{C_6H_3}(\overset{(3.4)}{CH_3})_2].COOH.$$

Die Darstellung wurde abermals wie die des Toluol-Produktes durchgeführt und zwar mit 2 g Phenyl-brenztraubensäure, 4 g *o*-Xylol und 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure. In diesem Fall darf die Temperatur des Gemisches nicht über —5° steigen, da sonst schon etwas Kohlenoxyd auftritt. Die Ausbeute an roher Säure war fast

quantitativ (4 g statt 4.36 g), verringerte sich jedoch, als größere Mengen in Arbeit genommen wurden. Ist das auf Ton getrocknete Rohprodukt nur schwach gelb gefärbt, so kann es direkt aus Ligroin umkrystallisiert werden. Ist es dagegen tief braunrot, so reinige man es vorher durch Lösen in sehr verdünnter, warmer Sodalösung, Filtrieren und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure. Glänzende, vierseitige Prismen oder Täfelchen. Schmp. 160°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, woraus bei langsamem Verdunsten lange, zu Büscheln vereinigte Nadeln krystallisieren.

$C_{25}H_{26}O_2$. Ber. C 83.80, H 7.26.
Gef. » 83.55, 83.77, » 7.30, 7.23.

Die Stellung der Methyle in 3 und 4 bezw. 3' und 4' gegenüber dem zentralen Kohlenstoffatom ist, obschon nicht bewiesen, doch so gut wie sicher.

Der Methylester, wie der vorige erhalten, krystallisiert aus Ligroin in mikroskopischen, oft zu Warzen vereinigten Prismen. Schmp. 96—97°. In Benzol schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger in Methylalkohol, aus dem er auch krystallisierbar ist.

$C_{26}H_{28}O_2$. Ber. C 83.87, H 7.53.
Gef. » 84.11, » 7.81.

Kohlenoxyd-Abspaltung. Die Säure löst sich schon in der Kälte in konzentrierter Schwefelsäure unter orangegelber Färbung derselben und langsamer Kohlenoxyd-Entwicklung, die beim Erwärmen rasch zunimmt, während die Färbung sich vertieft. Bei ungefähr 120° Schwärzung und beginnende Schwefeldioxyd-Bildung.

$C_{25}H_{26}O_2 — CO$
Ber. CO 7.82. Gef. CO (I. Endtemp. 120°) 6.00, (II. Endtemp. 180°) 7.03.

Der Versuch II[1]) wurde ausnahmsweise mit einer 88-prozentigen Schwefelsäure ausgeführt. Hier begann erst um 100° die Entwicklung von Kohlenoxyd, dessen Volumen um 130° konstant wurde. Daß in diesem Fall etwas mehr Kohlenoxyd erhalten wurde als mit der 95-prozentigen Säure (in I), ist vielleicht so zu erklären, daß die verdünntere Säure trotz der erhöhten Reaktionstemperatur schwächer sulfonierend wirkt (vergl. oben).

Auch wenn man die Benzyl-dixylyl-essigsäure (1 g) mit 95-proz. Schwefelsäure (20 ccm) nur bei Zimmerwärme unter zeitweisem Um-

[1]) Wir verdanken ihn Hrn. cand. Grafen Rostworowski, der den Einfluß zu studieren begonnen hat, welchen die Konzentration der Schwefelsäure auf die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren ausübt.

schwenken so lange stehen läßt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, gibt die Lösung, in Wasser gegossen, keinen Niederschlag.

Man konnte vielleicht erwarten, daß sich aus den oben beschriebenen drei Säuren, die so leicht Kohlenoxyd abgeben, auch Kohlendioxyd unschwer, etwa durch Erhitzen eliminieren ließe. Das ist indessen keineswegs der Fall. Die äthylierte Säure z. B. kann 100° über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne die geringste Gasentwicklung aufzuweisen. Ähnliches gilt für die beiden anderen Säuren.

Unter den für das *o*-Xylol angegebenen Bedingungen vereinigte sich Phenyl-brenztraubensäure mit *m*-Xylol nicht, blieb vielmehr größtenteils unverändert. Wiederholte Kondensationen mit Benzol führten in sehr mangelhafter Ausbeute zu Produkten, die sich als Gemische erwiesen. Nur einmal konnte daraus in minimaler Menge eine Säure isoliert werden, die den Schmelzpunkt (162°) der erwarteten Benzyl-diphenyl-essigsäure[1]) besaß. Auch die Produkte aus Cumol und Cymol waren schwer zu reinigen. Mesitylen und Naphthalin ließen sich in einigen Vorversuchen mit Phenyl-brenztraubensäure überhaupt nicht paaren.

Leicht dagegen kondensiert sich dieselbe mit Phenolen und Phenoläthern, wie C. F. Lamoni[2]) im Anschluß an unsere Versuche festgestellt hat. Von den hierbei entstehenden Körpern krystallisiert nur ein Teil, die anderen sind amorph[3]) und setzen der Reinigung große, noch nicht völlig überwundene Schwierigkeiten entgegen.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

[1]) Vergl. Neure, Ann. d. Chem. **250**, 147 [1889].

[2]) Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1910.

[3]) Auch die Produkte der Kondensation von Brenztraubensäure mit Phenolen und Phenoläthern sind meist amorph. Vergl. C. Böttinger, diese Berichte **16**, 2071 [1883]; jedoch auch F. v. Weber, Dissert. Freiburg (Schweiz), 1905, Anhang, S. 54.

457. Gustav Heller: Färbung und beizenziehende Eigenschaften der Anthrachinon-Derivate. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium für Angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde darauf hingewiesen, daß der Carboxylgruppe bei Anthrachinon-Derivaten zwar in Verbindung mit einem Hydroxyl farbvertiefende und lackbildende Eigenschaften zukommen, daß aber die Carbonsäure-Derivate als solche diese Funktionen nicht besitzen und ihre alkalischen Lösungen keinen Farbenumschlag zeigen.

Eine Ausnahme bilden nach den Literaturangaben die Salze der Anthrachinon-2.3-dicarbonsäure, sowie die der 1.3- und 1.4-Säure, die rötlich sein sollen[2]). Bei einer Nachprüfung zeigte sich aber, daß die alkalischen Lösungen der Substanzen in reinem Zustande vollständig farblos sind. (Die gleichen Verhältnisse dürften auch bei den Anthrachinon-dicarbonsäuren vorliegen, welche Carboxyl in beiden Kernen enthalten.)

Dementsprechend ist auch bei den Verbindungen von einer eigentlichen Beizwirkung kaum zu reden, doch läßt sich deutlich konstatieren, daß einzelne Metallhydroxyde Substanz fixiert haben und eine geringe, wegen der Farblosigkeit oder sehr schwachen Färbung allerdings kaum hervortretende Zustandsänderung erfahren haben. So kann man bei der Färbung der Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure auf konzentrierten Scheurer-Metallbeizstreifen konstatieren, daß Uran- und Kupferstreifen schwach sichtbar sind, während sie bei der 2.3-Säure ausgelöscht erscheinen; andererseits ist hier der Cadmiumstreifen schwach sichtbar, bei der 1.4-Säure dagegen nicht.

Experimenteller Teil.

(Mit Erich Grünthal.)

o-Xyloyl-*o*-benzoesäure[3]).

Nach den neueren Erfahrungen[4]) gestaltete sich die Darstellung folgendermaßen: Angewendet wurden 100 g *o*-Xylol, 25 g Phthalsäure-

---

[1]) Diese Berichte **41**, 3639 [1908].

[2]) Elbs und Eurich, Journ. f. prakt. Chem [2] **41**, 8 [1890].

[3]) F. Meyer, diese Berichte **15**, 637 [1882]; Elbs und Eurich, loc. cit.; Limpricht, Ann. d. Chem. **312**, 100; Willgerodt und Maffezzoli, Journ. f. prakt. Chem. [2] **82**, 207. Die Schmelzpunkte dieser und der übrigen hier beschriebenen Substanzen sind in den früheren Angaben durchgängig zu niedrig.

[4]) Ztschr. f. angew. Chem. **19**, 669 [1906]; diese Berichte **41**, 3627 [1908].

anhydrid, 50 g Aluminiumchlorid; die Reaktion wurde in dem beschriebenen Apparate ausgeführt und allmählich bis 75° und bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung erwärmt. Ausbeute theoretisch. Die Reinigung erfolgte über das krystallisierende Ammoniumsalz. Die Säure, aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 167°. (F. Meyer 161.5°.)

2.3-Dimethyl-anthrachinon.

Die Kondensation erfolgt am besten durch Lösen der *o*-Xyloyl-*o*-benzoesäure in der achtfachen Menge Schwefelsäure mit 20% Schwefelsäureanhydrid-Gehalt und zweistündiges Erhitzen auf dem Dampfbade. Beim Eingießen der blutroten Schmelze in Wasser fällt das Dimethyl-anthrachinon in fast farblosen Flocken aus; es wird mit verdünnter Natronlauge verrührt, aus Xylol krystallisiert und schmilzt bei 205—206°. (Elbs und Eurich 183°, Limpricht 200°). Ausbeute 75—80% der Theorie.

Anthrachinon-2.3-dicarbonsäure.

Darstellung nach Elbs und Eurich. Das Rohprodukt löste sich in Soda mit rötlicher Farbe; aus Eisessig krystallisierten schwach gelbe Nadeln, deren alkalische Lösung farblos war. Die Verbindung ist in Natriumacetatlösung und in Alkohol leicht löslich, schwer in heißem Toluol, Essigäther und Aceton; sie war bei 340° noch nicht geschmolzen.

0.1746 g Sbst.: 0.4137 g CO_2, 0.0426 g H_2O.

$C_{16}H_8O_6$. Ber. C 64.86, H 2.70.

Gef. » 64.62, » 2.71.

1.4-Dimethyl-anthrachinon.

Die zugrunde liegende 1.4-Xyloyl-*o*-benzoesäure[1]) war in der beschriebenen Art aus Kahlbaumschem *p*-Xylol zwar krystallisiert, aber nicht in reiner Form erhältlich und zeigte trotz wiederholten Umkrystallisierens keinen einheitlichen Schmelzpunkt. Möglicherweise ist dies auf eine in manchen Fällen beobachtete zersplitternde Wirkung des Aluminiumchlorids zurückzuführen, die mit einer Wanderung der Methylgruppen verbunden ist.

Dagegen ist beim 1.4-Dimethyl-anthrachinon, welches durch dieselbe Art der Kondensation mit rauchender Schwefelsäure erhalten wurde, die Trennung leicht ausführbar, da beim Umkrystallisieren aus Benzol die Verunreinigungen sich zuerst absondern. Nach dem

[1]) F. Meyer, diese Berichte 15, 638 [1882]; Elbs und Eurich, Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 27 [1890].

Eindampfen scheidet sich dann die Substanz aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren rein vom Schmp: 140—141° erhalten wurde. (Elbs und Eurich 118—119°.) Sie ist in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich und färbt sich beim Stehen am Licht allmählich dunkel.

0.1552 g Sbst.: 0.4613 g CO_2, 0.0716 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_2$. Ber. C 81.35, H 5.08.
Gef. » 81.06, » 5.12.

Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure.

Die Oxydation erfolgte wie oben. Der Rohrinhalt wird auf dem Wasserbade unter wiederholtem Wasserzusatz eingedampft. Das Rohprodukt löste sich in Alkali ziemlich intensiv rot, die reine Substanz dagegen farblos; sie wird erhalten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei sich sehr feine, schwach gelbe Plättchen bilden, die in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Amylalkohol, schwer in Eisessig und Aceton löslich sind und bei 300° noch nicht schmelzen.

0.1600 g Sbst.: 0.3789 g CO_2, 0.0389 g H_2O.

$C_{16}H_8O_6$. Ber. C 64.86, H 2.70.
Gef. » 64.58, » 2.70.

468. Gustav Heller: Über eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe. III.

[Mitt. aus dem Laboratorium für Angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

Wie früher[1]) gezeigt wurde, läßt sich der Nachweis führen, daß bei der Reduktion von Nitroverbindungen zunächst zwei Atome Wasserstoff angelagert werden unter Bildung der Dihydroxylamingruppe. In dieser Form ließ sich allerdings das primäre Reaktionsprodukt nicht fassen, sondern nur als Doppelmolekül mit der Hydroxylaminverbindung. Da in vielen Fällen bei vorsichtiger Reduktion, z. B. mit Zinkstaub und Essigsäure, als primäres Produkt Azoxyverbindungen erhalten werden, muß man annehmen, daß die Verbindungstendenz, welche die Nitroso- und die Hydroxylamingruppe zum Azoxykörper vereinigt, auch schon bei der Dihydroxylamingruppe besteht, nur wird immer sofort Wasser abgespalten.

[1]) Diese Berichte 39, 2339 [1906]; 41, 373 [1908].

Daß hier nicht nur eine Hydratform einer Azoxyverbindung vorliegt, ergibt sich aus den gänzlich anderen Eigenschaften.

Trotz zahlreicher untersuchter Fälle ist es bisher nicht wieder gelungen, dieselbe Erscheinung aufzufinden; es wurden deshalb substituierte Mandelsäurenitrile herangezogen. Aber auch hier ist die primäre Reaktionsstufe nicht immer zu beobachten. Das 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril lieferte keine Abscheidung, und es konnte nur durch die charakteristische Acetylierung, in der Reaktionsflüssigkeit die Hydroxylaminverbindung nachgewiesen werden. Möglicherweise sind derselben geringe Mengen des primären Doppelmoleküls beigemengt, welches aber in dieser Form nicht faßbar war.

Dagegen ist bei dem 5-Brom-2-nitro-mandelsäurenitril die Doppelverbindung erhältlich und als salzsaures Salz isolierbar, wenn auch nicht in guter Ausbeute. Die Reaktionen desselben entsprechen durchaus den früher gemachten Beobachtungen, so daß bezüglich der Formeln und Erklärung der Umsetzungen darauf verwiesen werden kann.

Hervorgehoben sei indessen eine Beobachtung, welche die Kombination von Di- und Monohydroxylaminoverbindung noch schärfer beweist. Wird die stark salzsaure Lösung des Doppelsalzes, aus welcher ein Teil der Substanz auskrystallisiert ist, stehen gelassen, so scheidet sich allmählich 5-Brom-2-nitroso-mandelsäurenitril aus. Es besteht also hier aus nicht näher ersichtlichen, wahrscheinlich sterischen Gründen, keine Neigung zur Bildung der Azoxyverbindung, vielmehr ist die Verbindungstendenz der beiden Komponenten so weit gelockert, daß es nur zur Wasserabspaltung innerhalb der Dihydroxylaminogruppe kommt, womit dann der Zerfall des Doppelmoleküls verknüpft ist.

Experimenteller Teil.
(Mit Friedrich Frantz.)

5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril. 10 g des nach Einhorn und Eichengrün[1]) dargestellten 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyds wurden in 40 g Eisessig eingetragen und 8 g Cyankalium in 16 g Wasser hinzugefügt. Beim Schütteln unter Kühlung erfolgt allmählich klare Lösung, die noch $^1/_2$ Stunde stehen bleibt und dann mit Wasser bis zur Trübung versetzt wird. Bei der Krystallisation aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin erhält man büschelförmig vereinigte Nadeln, welche bei 85° schmelzen, und große Prismen vom

[1]) Ann. d. Chem. 262, 137 [1891].

Schmp. 64—66°. Letztere enthalten Krystall-Chloroform, welches im Exsiccator allmählich entweicht.

Die Substanz kann auch so dargestellt werden, daß ein Teil Aldehyd in der doppelten Menge wasserfreier Blausäure gelost und nach einstündigem Stehen der Verdunstung überlassen wird.

0.1706 g Sbst : 0.2828 g CO_2, 0.0322 g H_2O. — 0.0988 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 749 mm)

$C_8H_5O_3N_2Cl$. Ber. C 45.20, H 2.36, N 13.18.
Gef. » 45.21, » 2.10, » 12.9.

Die Verbindung ist nur in Ligroin schwer löslich; sie wird beim Kochen mit Wasser unter Blausäure-Entwicklung zum Teil gespalten.

5-Chlor-2-nitro-mandelsäure. Beim Erhitzen des Nitrils mit der zwanzigfachen Menge konzentrierter Salzsäure erfolgt allmählich Lösung. Man verdampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne und setzt Wasser hinzu, worauf sich die Substanz als Öl ausscheidet, welches allmählich fest wird. Aus Benzol wird die Verbindung in farblosen, körnigen Krystallen erhalten, welche bei 134° schmelzen.

0.1612 g Sbst.: 0.2448 g CO_2, 0.444 g H_2O. — 0.2140 g Sbst.: 11 4 ccm N (14°, 756 mm.)

$C_8H_6O_5NCl$. Ber. C 41 56, H 2.60, N 6.05.
Gef. » 41 42, » 3.06, » 6.23.

In Äther, Alkohol und Aceton ist die Verbindung sehr leicht, in Wasser und Benzol in der Hitze loslich, in Ligroin und Chloroform sehr schwer.

Der 5-Chlor-2-nitro-mandelsäure-methylester wird durch Schutteln der Sodalosung mit Dimethylsulfat erhalten und krystallisiert aus Ligroin. Schmp. 87—88°.

0 1196 g Sbst.: 6.1 ccm N (15°, 756 mm).

$C_9H_8O_5NCl$. Ber. N 5 71. Gef. N 5 9.

5-Chlor-2-nitroso-benzoesäure. 1 g 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitril wurde in 4 g alkoholischem Ammoniak gelöst. Unter Erwärmung erfolgt die Umsetzung, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Ammoniumsalz der Säure in gelblich-grünen Krystallen ab [1]), welche mit verdunnter Salzsäure zerlegt wurden. Die

[1]) Diese Art der Darstellung wurde zuerst beim o-Nitro-mandelsäurenitril ausgeführt (diese Berichte 39, 2338 [1906]) und die o-Nitroso-benzoesäure ist am leichtesten auf diese Weise erhältlich. Gegenüber der nach Ciamician und Silber (diese Berichte 34, 2040 [1901]; 35, 1080 [1902]) unter dem Einfluß des Lichtes erfolgenden Umlagerung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoesaure sei bemerkt, daß die von mir beschriebene Reaktion eine rein chemische ist, da sie in derselben Weise beim Zusammengeben und Stehenlassen der Agenzien im Dunkeln vor sich geht.

Substanz krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln, die sich gegen 170° färben und bei 179° schmelzen; sie löst sich in heißem Aceton, sehr schwer in Chloroform und Benzol.

0.1390 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 750 mm).

$C_7H_4O_3NCl$. Ber. N 7.55. Gef. N 7.33.

Reduktion des 5-Chlor-2-nitro-mandelsäurenitrils. 5 g Nitril wurden in 40 g 75-prozentiger Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung 5 g Zinkstaub allmählich zugegeben. Es wurde dann in einen gekühlten Kolben einfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Eine Abscheidung erfolgte nicht; da es auch nicht gelang, die erwartete Doppelverbindung in Salzform zu isolieren, wurden zum Filtrat 5 g Salzsäure zugegeben und mit Wasser auf 125 g aufgefüllt. Nach Zugabe von 5 g Essigsäureanhydrid nahm die Flüssigkeit beim Umschütteln sofort eine dunkelrote Färbung an, und es schied sich ein dunkles Öl ab; die abgegossene Lösung sonderte beim Stehen 5-Chlor-isatin aus. Das Öl ging mit Natronlauge in der Kälte nicht in Lösung, war also nicht das erwartete 5-Chlor-*N*-acetoxy-isatin, sondern vielleicht eine Azoxyverbindung.

Das Chlor-isatin zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 246—248° und die Eigenschaften der schon früher[1]) beschriebenen Substanz.

0.1214 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 753 mm).

$C_8H_4O_2NCl$. Ber. N 7.72. Gef. N 7.42.

Die Verbindung wurde noch in das Oxim übergeführt und erwies sich identisch mit dem von Schunck und Marchlewski[2]) erhaltenen Körper.

5-Brom-2-nitro-mandelsäurenitril. Eine Suspension von 5 g 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd[3]) in 20 g Eisessig wurde mit 4 g Cyankalium in 8 g Wasser versetzt und wie bei der Chlorverbindung verfahren. Das Nitril wird aus Äther unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert und zeigt den Schmp. 81°.

0.1046 g Sbst.: 9.7 ccm N (14°, 764 mm).

$C_8H_5O_3N_2Br$. Ber. N 10.90. Gef. N 10.97.

Die Verbindung löst sich in Chloroform, Benzol und Ligroin beim Erwärmen, im übrigen noch leichter; mit Wasser erfolgt in der Hitze partielle Dissoziation.

[1]) Beilstein, III. Auflage II. 1605.

[2]) Diese Berichte **28**, 545 [1895].

[3]) Einhorn und Gernsheim, Ann. d. Chem. **284**, 144 [1895].

Salzsaures 5-Brom-2-mono- und -dihydroxylamino-mandelsäurenitril. 3 g Brom-nitro-mandelsäurenitril wurden in 12 g Eisessig gelöst und nach dem Abkühlen 6 g Wasser zugefügt. Die Reduktion geschah unter Rühren und Wasserkühlung bei Zimmertemperatur durch allmähliches Eintragen von 3 g Zinkstaub, wobei Wasserstoff übergeleitet wurde. Es begann dann nach kurzer Zeit die Abscheidung der Doppelverbindung, welche abgesogen und mit Wasser nachgewaschen wurde. Man löst unter Kühlung in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, filtriert und versetzt mit dem gleichen Volumen rauchender Säure, worauf die Substanz in Kältemischung als Aggregat farbloser, gebogener Nadeln in einer Ausbeute von 10% der angewandten Nitroverbindung auskrystallisiert (Filtrat A); sie wurde nochmals in sehr wenig Wasser, welches mit 1—2 Tropfen Salzsäure versetzt war, gelöst und durch starke Säure wieder abgeschieden.

0.1074 g Sbst.: 0.1329 g CO_2, 0.0300 g H_2O. — 0.1051 g Sbst.: 8.95 ccm N (16.5°, 753 mm). — 0.1056 g Sbst.: 0.053 g AgCl.

$C_{16}H_{16}O_5N_4Cl_2Br_2$. Ber. C 33.40, H 2.80, N 9.75, Cl 12.35.
Gef. » 33.75, » 3.10, » 9.85, » 12.40.

Das Salz beginnt sich gegen 130° zu färben und zersetzt sich gegen 145°. Beim Aufbewahren findet allmählich Dunkelfärbung statt.

Die freie Verbindung läßt sich ebenfalls isolieren, wenn man etwas schneller reduziert und im richtigen Moment filtriert, doch ist das Produkt, welches die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigt, wie die bromfreie Verbindung[1]), sehr oxydabel.

Daß das salzsaure Salz eine Doppelverbindung ist, ergibt sich schon aus dem Verhalten gegen Wasser, welches ganz analog wie beim salzsauren Mono- und Dihydroxylamino-mandelsäurenitril ist. Die zweiprozentige Lösung scheidet nämlich bei zweitägigem Stehen ein Dissoziationsprodukt (B) als bräunlichen Niederschlag ab, welcher durch Stehen mit wenig verdünnter Natronlauge verseift wird; dabei entsteht aus der Dihydroxylamin-Komponente **Brom-anthroxansäure**, aus dem Monohydroxylamin-Körper aber **Brom-isatin**. Wird die alkalische Lösung angesäuert, so scheidet sich das Gemisch (C) dieser beiden Substanzen ab und kann durch Soda getrennt werden.

Über das Dissoziationsprodukt hinweg geht die Reaktion, wenn man das salzsaure Salz mit konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung und dann noch eine halbe Stunde erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich dann das Gemenge von Bromanthroxansäure und Bromisatin aus.

5-Brom-isatin. Der in Soda unlösliche Teil der beiden Substanzen (C) wird aus verdünnter Natronlauge und Säure umgelöst und

---

[1]) Diese Berichte 41, 374 [1908].

dann aus Alkohol zweimal krystallisiert, wobei gelbe Nadeln vom Schmp. 255° erhalten werden.

0.0805 g Sbst.: 4.5 ccm N (18°, 759 mm).

$C_8H_4O_2NBr$. Ber. N 6.19. Gef. N 6.38.

5-Brom-anthroxansäure. Die Sodalösung des Gemisches C gibt beim Ansäuern die Bromanthroxansäure in farblosen, glänzenden Nadeln, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Essigester, heiß in Benzol, schwer in Chloroform und Ligroin.

0.1165 g Sbst: 6.0 ccm N (16.5°, 753 mm).

$C_8H_4O_3NBr$. Ber. N 5.80. Gef. N 5.95.

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung bei 202—203° unter Aufschäumen, teilweisem Sublimieren und Hinterlassung eines gelben Produktes. Dieses färbt sich bei weiterem Erhitzen allmählich dunkel und schmilzt gegen 253° unter nochmaliger Gasentwicklung.

Wie die Anthroxansäure, wird auch das Bromderivat durch Ammoniak und Eisenvitriol reduziert und beim Ansäuern scheidet sich 5-Bromisatin ab.

Verhalten der salzsauren Doppelverbindung gegen Alkali.

Bei dem bromfreien Doppelsalz ist gezeigt worden[1]), daß die Verseifung durch Alkali einen anderen Verlauf nimmt, wobei sich Dioxindol bildet. Hier entsteht unter den gleichen Bedingungen anscheinend die nicht anhydrisierte, in diesem Falle beständige Substanz, die 5-Brom-2-amidomandelsäure, neben einer anderen Verbindung.

Wird das salzsaure Doppelsalz in verdünnte Natronlauge eingetragen, so schlägt die Farbe der Lösung über rotbraun nach dunkelblau hin um und verblaßt dann allmählich wieder; auch scheidet sich eine geringe Menge einer blauen, dann braunen Substanz ab. Nach dem Filtrieren wird vorsichtig Essigsäure zugegeben, worauf ein krystallinischer Niederschlag ausfällt, welcher mit überschüssiger Säure wieder in Lösung geht. Das Produkt wird mit Essigester erhitzt; aus dem Filtrat krystallisiert dann eine farblose Verbindung vom Schmp. 186—187°, die sich in verdünnten Säuren und Alkalien erst beim Kochen löst. Das Ungelöste ist eine Amidocarbonsäure, welche ein in starker Salzsäure schwer lösliches Salz gibt und dadurch gereinigt werden kann. Mit Wasser dissoziiert es und wird deshalb in wenig verdünnter Salzsäure gelöst; auf Zusatz von Natriumacetat in der Hitze scheidet sich die freie Verbindung in farblosen Nadeln aus. Sie hat keinen Schmelzpunkt und beginnt sich gegen 230° zu färben. In Eisessig und Alkohol ist sie in der Hitze leicht löslich, schwer in Wasser, Benzol und Aceton. Aus Substanzmangel mußte die Analyse unterbleiben.

[1]) Diese Berichte **41**, 377 [1908].

Acetylierung der salzsauren Doppelverbindung.

Erster Versuch. 5 g Wasser und 0.5 g Essigsäureanhydrid wurden zusammengegeben und 0.5 g salzsaures Salz eingetragen. Es erfolgte Lösung, Rotfärbung und nach einiger Zeit Abscheidung des Acetylierungsproduktes, welches nach einer Stunde filtriert wurde. Es besteht unter diesen Bedingungen nicht, entsprechend der gleichen Behandlung der bromfreien Doppelverbindung[1]) aus einem Gemisch von Brom-acetoxy-isatin und Brom-isatin, sondern im wesentlichen aus unreinem Bromisatin, welches durch Krystallisation aus Alkohol geläutert werden konnte. Vorhandenes Brom-*N*-acetoxyisatin hätte beim Behandeln mit Alkali und Säure und nachheriger Trennung mit Soda als Bromanthroxansäure nachweisbar sein müssen. Die Dihydroxylamin-Komponente erfährt also unter diesen Bedingungen eine andere, nicht näher nachgewiesene Verwandlung. Besser ist das Resultat bei Gegenwart von etwas überschüssiger Salzsäure.

Zweiter Versuch. Die freie Doppelverbindung aus 3 g Brom-nitromandelsäurenitril wurde mit wenig verdünnter Salzsäure gelöst, vom Zinkstaub abfiltriert, das Filtrat auf 15 g mit Wasser aufgefüllt und 1.5 g Essigsäureanhydrid hinzugegeben. Der Niederschlag wurde mit kaltem Chloroform extrahiert. Ungelöst blieb 5-Brom-isatin. Der Chloroform-Extrakt wurde etwas konzentriert und schied auf Zusatz von Ligroin rohes 5-Brom-*N*-acetoxy-isatin ab. Da dasselbe schwer rein zu erhalten war, wurde es durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge in 5-Bromanthroxansäure verwandelt, die sich leicht durch Krystallisation läutern ließ.

Salzsaures Doppelsalz und Phenylhydrazin. 0.25 g salzsaures Salz wurden in 2.5 g Wasser und einem Tropfen Eisessig gelöst und 0.5 g Phenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure hinzugegeben, worauf sich alsbald ein dunkelroter Krystallbrei abschied. Das Produkt wurde mit verdünnter Natronlauge kalt verrührt, wodurch 5-Brom-*N*-oxy-isatin-phenylhydrazon in Lösung ging; dasselbe fiel beim Ansäuern in gelben Flocken aus, die in ihrem Verhalten der bromfreien Verbindung entsprechen. Ungelöst blieb das Hydrazon, welches dem α-Isatinphenylhydrazon an die Seite zu stellen ist. Die Substanz ist durchgängig schwer löslich, etwas leichter in Aceton. Aus heißem Amylalkohol scheidet sich das 5-Brom-isatin-α-phenylhydrazon in dunkelroten, schillernden Kryställchen aus, die bei 242—243° schmelzen.

0.1104 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{14}H_{10}ON_3Br$. Ber. N 13.30. Gef. N 13.42.

[1]) Des besseren Verständnisses halber ist der Satz, diese Berichte **39**, 2345 [1906], Zl. 3 v. u., folgendermaßen zu vervollständigen: das gebildete Isatin, welches aus der Mutterlauge von *N*-Acetoxyisatin sich beim Stehen allmählich ausscheidet, wurde . . . .

Die Substanz löst sich sehr schwer in warmer verdünnter Natronlauge; die Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, scheidet aber, abweichend von der bromfreien Substanz, bei Luftzutritt keinen Indigo ab.

5-Brom-2-nitroso-mandelsäurenitril. Das Filtrat A von der Darstellung der salzsauren Doppelverbindung sondert beim mehrtägigen Stehen einen blauschwarzen, mit Krystallen untermischten Niederschlag ab (Filtrat D). Er wurde nach dem Trocknen mit Essigester ausgekocht, worauf sich die Substanz ausschied und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel unter Zusatz von Tierkohle farblose, kompakte Prismen bildet, welche bei 225—226° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, schwerer in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Die Verbindung ist aus der Dihydroxylamin-Komponente durch Wasserverlust entstanden.

0.0997 g Sbst.: 10.1 ccm N (16°, 744 mm).

$C_8H_5O_2N_2Br$. Ber. N 11.63. Gef. N 11.76.

0.1 g der Substanz wurden mit einem Überschuß von konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung gekocht, wodurch Verseifung eintrat. Beim Erkalten krystallisierte 5-Brom-anthroxansäure in reinem Zustande aus.

Das Filtrat D schließlich lieferte beim weiteren Eindampfen 5-Brom-isatin, entstanden aus der Hydroxylamin-Komponente durch Verseifung.

459. Otto Dimroth und Siegfried Merzbacher: Synthese von Tetrazolen aus Arylaziden.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn Benary.)

Phenylazid kondensiert sich bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzal-phenylhydrazon unter Abspaltung von Anilin zum 1.4-Diphenyl-tetrazol[1]). Der Mechanismus dieser Reaktion war noch nicht völlig sichergestellt. Wir vermuteten, daß sich in erster Phase gleiche Moleküle Azid und Phenylhydrazon addieren unter Bildung entweder von

$$\begin{matrix} C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5 \\ N:N.NH.C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder von} \quad \begin{matrix} C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N:N \end{matrix}.$$

[1]) Dimroth und Merzbacher, diese Berichte 40, 2402 [1907].

Aus jedem dieser Additionsprodukte konnte durch Loslösung von Anilin[1]) das 1.4-Diphenyl-tetrazol, $\begin{array}{c} C_6H_5.\dot{C}:N.\dot{N}.C_6H_5 \\ N = N \end{array}$, entstehen.

Wir haben nun die Synthese auf das Acetaldehyd-phenylhydrazon und Glyoxylsäure-phenylhydrazon ausgedehnt. In diesen Fällen lassen sich die erwarteten Additionsprodukte isolieren, und wir konnten nachweisen, daß die sich öffnende Stickstoffkette des Phenylazids an das Kohlenstoffatom der Hydrazone herantritt. Es entsteht das *N*-Benzolazo-acetphenylhydrazidin (I) und das *N*-Benzolazo oxalsäure-phenylhydrazidin (II):

$$\begin{array}{ccccc} & & \text{I.} & & \text{II.} \\ H_3C.\dot{C}:N.NH.C_6H_5 & \text{oder} & CH_3.\dot{C}:N.NH.C_6H_5 & & HO_2C.\dot{C}:N.NH.C_6H_5 \\ \dot{N}:N.NH.C_6H_5 & & \dot{N}H.N:N.C_6H_5 & & \dot{N}:N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Die Konstitution der ersteren Substanz erhellt daraus, daß dieselbe mit Salzsäure in Benzoldiazoniumchlorid und Acet-phenylhydrazidin, $CH_3.C(NH_2):N.NH.C_6H_5$, zerlegt wird.

Die Substanz II ließ sich nicht in dieser Weise spalten; ein schöner Konstitutionsbeweis ergab sich bei einem Benzoylierungsversuch nach der Schotten-Baumannschen Methode. Statt eines Benzoylderivates, das wohl intermediär entsteht, erhielten wir das schon bekannte Benzolazo-1-phenyl-5-oxy-1.2.3-triazol[2]),

$$\begin{array}{c} C_6H_5.NH.N:\dot{C}.CO.OH \\ \dot{N}:N.NH.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.N:N.\dot{C} \quad \dot{C}.OH \\ \dot{N}:N.\dot{N}.C_6H_5 \end{array}$$

Es war noch der Nachweis zu erbringen, daß die beiden Hydrazidinderivate sich zu Tetrazolen kondensieren. Dieselben setzten jedoch dem Ringschluß einen auffallend großen Widerstand entgegen. Kondensiert man aber Tribrom-phenylazid mit Acetaldehyd-phenylhydrazon und Glyoxylsäure-phenylhydrazon, so sind die intermediär entstehenden Azohydrazidine sehr labil; sie verlieren spontan Tribrom-anilin[3]) und man gelangt zum 1-Phenyl-4-methyl-tetrazol und zur 1-Phenyl-4-tetrazol-carbonsäure.

---

[1]) In der ersten Abhandlung wurde nachgewiesen, daß das sich abspaltende Anilin aus dem Molekül des Phenylazids und nicht aus dem des Phenylhydrazons stammt.

[2]) Dimroth und Eberhardt, Ann. d. Chem. **335**, 86 [1904].

[3]) Phenylazid gibt mit Natrium-malonsäureester der Hauptsache nach Phenyl-oxy-triazol-carbonsäureester, daneben in kleiner Menge Anilin und Oxy-pyrazol-dicarbonsäureester (Ann. d. Chem. **335**, 110) Tribrom-phenylazid dagegen gibt bei der gleichen Kondensation fast glatt Tribromanilin und den Oxy-pyrazol-dicarbonsäureester (Brahn, Dissert., Tübingen 1906). Tribromanilin besitzt demnach eine viel größere Tendenz, sich aus dem Molekülverband loszulösen, als Anilin.

Der Verlauf der Tetrazol-Synthese steht somit fest; er entspricht folgendem Schema:

$$R.CH:N.NH.R' + R''.N_3 \longrightarrow \begin{array}{l} R.\dot{C}:N.\overset{}{N}H.R' \\ \dot{N}:N.NH.R'' \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} R.\dot{C}:N.\dot{N}.R' \\ \dot{N} = \dot{N} \end{array} + R''.NH_2.$$

Experimenteller Teil.

Phenylazid und Acetaldehyd-phenylhydrazon.

26.8 g Phenylhydrazon und 23.8 g Phenylazid werden mit einer Lösung von 4.6 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol 40 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die rote, alkoholische Lösung mit Wasser stark verdünnt, das sich abscheidende rote Öl in Äther aufgenommen und die Ätherschicht zur Entfernung des Alkohols mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Man trocknet den Äther mit Natriumsulfat und verdunstet. Das *N*-Benzolazo-acetphenylhydrazidin (Formel I) hinterbleibt als rotes Öl, das innerhalb eines Tages breiartig erstarrt. Man preßt die Krystalle ab und krystallisiert sie durch Lösen in schwach erwärmtem Alkohol und Ausspritzen mit Wasser oder aus Benzol-Petroläther. Die Ausbeute beträgt 25 % der Theorie.

Rotgelbe, rhombenähnliche, schimmernde Täfelchen oder rote Warzen, die bei 101° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, unlöslich in Wasser. Wird durch kochende Lösungsmittel leicht zersetzt. Von verdünnten Alkalien wird das Hydrazidin in geringer Menge mit gelber Farbe aufgenommen.

0.2712 g Sbst.: 0.6624 g CO_2, 0.1495 g H_2O. — 0.1891 g Sbst.: 18.4 ccm N (19°, 713 mm).

$C_{14}H_{15}N_5$. Ber. C 66.32, H 5.97, N 27.71.
Gef. » 66.61, » 6.17, » 27.57.

Läßt man das Benzolazo-acetphenylhydrazidin mit verdünnter Salzsäure über Nacht stehen, so geht es allmählich unter Gasentwicklung in Lösung. Die stark nach Phenol riechende Lösung wird von etwas Harz abfiltriert und eingedunstet. Es hinterbleibt das Chlorhydrat des Acetphenylhydrazidins[1]), das aus Alkohol und Äther leicht krystallisiert. Es schmilzt zuerst im Krystallwasser bei 140°,

[1]) Pinner, diese Berichte **17**, 2002 [1884]; Voswinckel, ebenda **35**, 3272 [1902].

erstarrt dann wieder und schmilzt von neuem, allerdings unscharf, bei 205°.

0.2332 g Sbst.: 0.4017 g CO_2, 0.1358 g H_2O. — 0.1580 g Sbst.: 31.0 ccm N (15°, 710 mm).

$C_8H_{12}N_3Cl + {}^1/_2 H_2O$. Ber. C 49.31, H 6.73, N 21.64.
Gef. » 49.08, » 6.80 » 21.44.

Phenylazid und Glyoxylsäure-phenylhydrazon.

8 g Glyoxylsäure-phenylhydrazon[1]) und 6 g Phenylazid werden mit einer Lösung von 1.2 g Natrium in 20 ccm Alkohol $^1/_4$ Stunde gekocht, wobei das anfangs ausfallende Salz des Glyoxylsäure-phenylhydrazons wieder in Lösung geht. Verdünnt man dann ohne Rücksichtnahme auf geringe Mengen eines roten Niederschlages mit Wasser, so erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem gelben Krystallbrei. Man saugt ihn ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther.

Das so erhaltene Natriumsalz des *N*-Benzolazo-oxalsäure-monophenylhydrazidins (Formel II), 4.5 g = 25 % der Theorie, ist nahezu rein. Zur Analyse kann man es aus verdünntem Aceton umkrystallisieren. Vorteilhafter aber ist es, das Salz durch 2—3-tägiges Stehen im Exsiccator zu entwässern. Das krystallwasserfreie, etwas dunkler gefärbte Salz löst sich spielend leicht in kaltem Aceton. Auf Zusatz einiger Tropfen Wasser krystallisiert dann das reine wasserhaltige Salz wieder aus.

0.2145 g Sbst. (lufttrocken): 0.3702 g CO_2, 0.0999 g H_2O. — 0.2050 g Sbst.: 35.5 ccm N (14°, 726 mm). — 0.2986 g Sbst.: 0.0588 g Na_2SO_4. — 0.7006 g Sbst. verloren im Exsiccator nach $1^1/_2$ Tagen 0.2048 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2N_5Na + 3H_2O$.
Ber. C 46.75, H 5.05, N 19.53, Na 6.41, H_2O 15.04.
Gef. » 47.07, » 5.21, » 19.35, » 6.39, » 14.96.

Das krystallwasserhaltige Natriumsalz ist in Wasser nur schwer löslich, leichter in wäßrigem Alkohol oder Aceton. Mit überschüssiger Natronlauge färbt es sich rot unter Bildung eines Dinatriumsalzes, das in Alkohol schwer löslich ist und mit Wasser wieder hydrolytisch gespalten wird. Die Diazoamidogruppe zeigt hier ihren schwach sauren Charakter. Die wäßrige Lösung des gelben Salzes gibt mit Säuren einen flockigen Niederschlag der freien Säure, die sich schon in der Kälte unter Gasentwicklung rasch zersetzt. Dabei tritt intensiver Geruch nach Isonitril auf.

Schüttelt man das Natriumsalz, in Äther suspendiert, mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid etwa 7 Stdn., so bleibt neben

[1]) Dargestellt nach Busch und Meußdörffer, Journ. für prakt. Chem. [2] **75**, 133 [1907].

Chlornatrium Benzolazo-phenyl-oxy-triazol ungelöst, das durch Vergleich und Analyse identifiziert wurde. Die Ätherlösung enthält Benzoesäure.

Tribrom-phenylazid und Acetaldehyd-phenylhydrazon.

Bei der Kondensation mit Natriumäthylatlösung färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot, und beim Erkalten krystallisiert eine reichliche Menge Tribrom-anilin aus. Die alkoholische Lösung enthält außer dem 1-Phenyl-4-methyl-tetrazol noch Tribromanilin.

Die Trennung dieser beiden Substanzen bereitet einige Schwierigkeit. Am besten verdünnt man mit Wasser, nimmt das ausfallende Öl mit Äther auf und verdampft die Ätherlösung. Den Rückstand übergießt man mit rauchender Salzsäure, in welcher Tribromanilin schwer löslich ist, während das Tetrazol in Lösung geht. Man saugt ab, wäscht mit etwas rauchender Salzsäure nach, verdünnt mit viel Wasser und äthert aus. Der Rückstand der getrockneten Ätherlösung wird im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 15 mm fängt man die bei 140° übergehenden Anteile auf. Bei höherer Temperatur destilliert dann noch Tribromanilin über. Das Öl erstarrt in einer Kältemischung zu Krystallen. Löst man diese bei Zimmertemperatur in niedrig siedendem Gasolin und kühlt dann in einer Kältemischung ab, so krystallisiert das Phenylmethyltetrazol in glänzenden, flachen, langen, weißen Nadeln, die teilweise zu Büscheln vereinigt sind. Schmp. 40°. Bemerkenswert ist, daß das 1-Phenyl-4-methyl-tetrazol, $C_6H_5.N.N:N.C(CH_3):N$, angenehmen, an Jasmin erinnernden Geruch besitzt, während das isomere 1-Phenyl-5-methyl-tetrazol, $C_6H_5.N.N:N.N:C.CH_3$, das in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben wird, völlig geruchlos ist.

Beim Versuch, die Substanz bei gewöhnlichem Druck zu destillieren, zersetzte sie sich unter Explosion.

0.2042 g Sbst.: 0.4501 g CO_2, 0.0945 g H_2O. — 0.1519 g Sbst.: 49.1 ccm N (21°, 722 mm).

$C_8H_8N_4$. Ber. C 59.92, H 5.03, N 35.05.
Gef. » 60.11, » 5.18, » 34.91.

Tribrom-phenylazid und Glyoxylsäure-phenylhydrazon.

Die Kondensation ist nach 3 Stdn. beendigt. Die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet zuerst rote Krystalle ab, die aber wieder verschwinden. Man verdünnt mit Wasser, filtriert vom Tribromanilin

ab und fällt aus dem Filtrat die 1-Phenyl-tetrazol-4-carbonsäure, $C_6H_5.N.N:N.C(CO_2H):N$, mit Salzsäure aus. Die Ausbeute beträgt 70 % der Theorie. Die Säure erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit der von Bladin[1]), Wedekind[2]), sowie Dimroth und Dienstbach[3]) beschriebenen Substanz.

Versuche, das intermediär entstehende Tribrombenzol-azo-oxalsäure-phenylhydrazidin zu fassen, schlugen fehl. Unterbricht man die Reaktion vor der Vollendung, so erhält man eine Fällung, die aus einem Gemenge von unverändertem Tribromphenylazid, von Tribromanilin und aus roten Krystallen besteht, welch letztere zweifellos das gesuchte Zwischenprodukt sind. Sie sind aber so veränderlich und zerfallen so leicht in Tribromanilin und das Natriumsalz der Phenyltetrazolcarbonsäure, daß man sie nicht in reiner Form isolieren kann.

460. Otto Dimroth und Guillaume de Montmollin: Zur Kenntnis der Diazohydrazide.

(Eingeg. am 17. Oktober 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. E. Benary.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Synthese von Derivaten des 1.2.3.5-Tetrazols ist ein Analogon der v. Pechmannschen Synthese von Osotriazolen aus Osazonen. In beiden Fällen schließt sich der Fünfring zusammen, indem aus der offenen Kette Anilin abgespalten wird:

$$\begin{array}{l} R.C:N.NH.C_6H_5 \\ R.C:N.NH.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow C_6H_5.NH_2 + \begin{array}{l} R.C:N \\ R.C:N \end{array}\!\!>N.C_6H_5 \text{ (Phenyl-osotriazol)},$$

$$\begin{array}{l} R.C:N.NH.C_6H_5 \\ N:N.NH.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow C_6H_5.NH_2 + \begin{array}{l} R.C:N \\ N:N \end{array}\!\!>N.C_6H_5 \text{ (Phenyl-tetrazol)}.$$

Es schien verlockend, auf diesem Pfad noch den letzten Schritt weiter zu gehen und zu versuchen, die Kette von 6 Stickstoffatomen zu synthetisieren und dann durch Abspaltung von Anilin zu Abkömmlingen des Pentazols[4]) zu gelangen:

$$\begin{array}{l} N:N.NH.C_6H_5 \\ N:N.NH.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow C_6H_5.NH_2 + \begin{array}{l} N:N \\ N:N \end{array}\!\!>N.C_6H_5 \text{ (Phenyl-pentazol)}.$$

---

[1]) Diese Berichte 18, 2908 [1885].

[2]) Diese Berichte 31, 947 [1898]. [3]) Diese Berichte 41, 4066 [1908].

[4]) Frühere Versuche zur Darstellung von Pentazol: Hantzsch, diese Berichte 36, 2056 [1903].

Zu diesem Zweck kuppelten wir Mono-acyl- und symmetrische Diacyl-hydrazide mit Diazoniumsalzen in der Hoffnung, zu Bisdiazohydraziden zu gelangen, aus welchen durch Abspaltung der Säurereste und Verschiebung von Wasserstoffatomen die als Zwischenprodukte erforderlichen Hexazodiene entstehen konnten:

$$\begin{matrix} Ac.NH \\ Ac.NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Ac.N.N:N.Ar \\ Ac.N.N:N.Ar \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HN.N:N.Ar \\ HN.N:N.Ar \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N:N.NH.Ar \\ N:N.NH.Ar. \end{matrix}$$

Das Experiment ergab Folgendes: Sowohl Mono- wie Di-acylhydrazide kuppeln leicht mit einem Molekül einer Diazoverbindung zu Diazohydraziden. Nur monoacylierte Diazohydrazide sind imstande, mit einem zweiten Molekül eines Diazoniumsalzes weiter zu reagieren; diese zweite Reaktionsstufe verläuft aber nicht in der gewünschten Richtung. Das Diazohydrazid lagerte sich nämlich tautomer um, und die neu eintretende Azogruppe begibt sich an das Stickstoffatom, das mit dem aromatischen Rest verknüpft ist. Dies Kupplungsprodukt zerfällt spontan in Diazoamidoverbindung und Säureazid, beziehungsweise Stickstoffwasserstoffsäure und Carbonsäure. Nur diese Bruchstücke lassen sich isolieren:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ Ac.NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HN.N:N.Ar' \\ Ac.NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N:N.NH.Ar \\ Ac.NH \end{matrix}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} N:N.NAr \\ Ac.NH \quad N:N.Ar \end{matrix} \longrightarrow Ac.N_3 + Ar.NH.N:N.Ar'.$$

Wenn somit das erstrebte Ziel nicht erreicht wurde, so möchten wir doch ausdrücklich bemerken, daß dies negative Resultat nichts gegen die Existenzfähigkeit des Pentazols und seiner Derivate aussagt.

Der Gang dieser Untersuchung führte mit Notwendigkeit dazu, die Klasse der Diazohydrazide genauer zu studieren. Es muß zunächst kurz erwähnt werden, was an Arbeiten anderer Forscher auf diesem Gebiete vorliegt.

Benzoldiazoniumsalze reagieren mit Hydrazin unter Bildung von Diazobenzolimid und Ammoniak, nebenher entstehen in geringer Menge Stickstoffwasserstoffsäure und Anilin. Als Zwischenprodukt ist dabei das nicht isolierbare Diazobenzolhydrazid anzunehmen[1]):

$$C_6H_5.N:N.NH.NH_2 < \begin{matrix} C_6H_5.N_3 + NH_3 \\ C_6H_5.NH_2 + N_3H \end{matrix}.$$

Diazohydrazide aus Monoacyl-hydraziden sind mehrfach dargestellt worden, zuerst von Curtius das Benzolazo-hippurylhydrazid und das Benzolazo-benzoylhydrazid. Für solche Substanzen sind zwei

[1]) Curtius, diese Berichte 26, 1263 [1893].

Konstitutionsformeln möglich, da sich die Azogruppe mit dem α- oder β-Stickstoffatom verknüpfen kann. Curtius[1]) formulierte sie als β-Diazohydrazide.

Sie sind sehr zersetzlich und zerfallen mit großer Leichtigkeit nach zwei Richtungen:

$$Ac.NH.NH.N:NAr \begin{matrix} \nearrow Ar.N_3 + Ac.NH_2 \\ \searrow Ar.NH_2 + Ac.N_3 \end{matrix}.$$

Die Hauptreaktion verläuft im Sinne des nach oben gerichteten Pfeiles.

Wohl[2]) studierte später die Einwirkung von Diazoverbindungen auf primäre aromatische und aliphatische Hydrazine und wies mit Sicherheit nach, daß bei diesen die Azogruppe das α-Stickstoffatom besetzt. Das Diazobenzol-phenylhydrazid besitzt beispielsweise die Konstitution $C_6H_5.N:N.N(NH_2).C_6H_5$. Wohl scheint geneigt zu sein, dies Resultat zu verallgemeinern. Das ist jedoch nicht statthaft; die Formel der Acyldiazohydrazide von Curtius besteht zu Recht.

Wir fanden nämlich, daß die aus Monoacylhydraziden gewonnenen Diazohydrazide sich bei der Berührung mit Alkalien unter Abspaltung von Wasser zu 1.2.3.4-Tetrazolen (Pyrro-a,b,b'-triazolen) kondensieren, eine Synthese, welche die Formulierung als α-Diazohydrazide ausschließt:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ HN.CO.R \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} HN.N:N.Ar \\ | \\ HN.CO.R \end{matrix} \longrightarrow \left[\begin{matrix} N:N.NH.Ar \\ | \\ N:C(OH).R \end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix} N:N \\ | \\ N:CR \end{matrix} \!\!>\! N.Ar.$$

Demnach hängt die Stelle, an welche die Azogruppe in ein monosubstituiertes Hydrazin eintritt, von der Natur dieses Substituenten ab.

Das erinnert an die Art, wie Phenylsenföl auf Hydrazine einwirkt: bei Alphyl- und Arylhydrazinen tritt der Harnstoffrest an die α-Stelle[3]), bei Acylhydraziden dagegen an das β-Stickstoffatom.

Wanderungen von der α- in die β-Stellung, wie sie bei den Semicarbaziden und Thiosemicarbaziden vorkommen, wurden bei den Diazohydraziden nicht aufgefunden. Diese labilen Substanzen sind auch kein geeignetes Material zur Beobachtung solcher Umlagerungen.

Die Kupplungsprodukte aus Diacylhydraziden sind nicht weniger zersetzlich als die Derivate der monoacylierten Hydrazine. Sie zerfallen mit größter Leichtigkeit in ihre Komponenten. Mit Na-

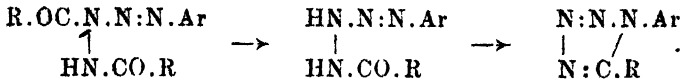
---

[1]) Ebenda; ferner p-Nitrobenzolazo-benzhydrazid: v. Pechmann, diese Berichte **29**, 2168 [1896].

[2]) Diese Berichte **26**, 1587 [1893]; **33**, 2741 [1900].

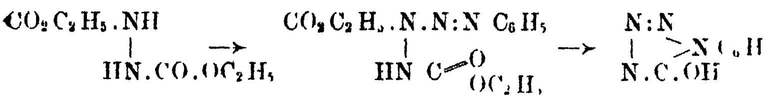
[3]) Busch, diese Berichte **42**, 4596 [1909].

tronlauge erhält man ebenfalls Tetrazole, indem sich zunächst ein Säurerest loslöst:



Zur Darstellung der Tetrazole sind in vielen Fällen die Diacylhydrazide als Ausgangsmaterial vorzuziehen.

Die Synthese ist bequem auszuführen und sehr verallgemeinerungsfähig. Als Beispiel sei hier die Bildung des bisher schwer zugänglichen 1-Phenyl-5-oxy-tetrazols herausgegriffen, das aus Benzoldiazoniumchlorid und Hydrazin-dicarbonsäureester leicht gewonnen werden kann:



Experimenteller Teil.

A. *Diazoniumsalze und Diacyl-hydrazide.*

1. Diformyl-hydrazin.

Diacylhydrazide kuppeln in mineralsaurer oder essigsaurer Lösung nicht mit Diazoniumsalzen, leicht aber bei Gegenwart von Natriumcarbonat. Die Diazohydrazide fallen als weiße oder gelbliche, meist flockige Niederschläge aus. In den meisten Fällen haben wir auf die Isolierung und Reindarstellung verzichtet und dieselben sofort durch Zusatz von Natronlauge in die Tetrazole umgewandelt. Nur einige stabilere Exemplare wurden analysiert und näher untersucht. Die Arbeitsmethode war im allgemeinen die gleiche. Zu der wäßrigen Lösung der Diazohydrazide gab man einen kleinen Überschuß von Sodalösung und dann langsam unter beständigem Rühren ein Äquivalent neutralisierter Diazoniumchloridlösung. Die Temperatur blieb stets etwa − 10°. Um das Ausfrieren zu verhindern, sättigte man die Lösungen annähernd mit Kochsalz. Die Diazohydrazide aus Diformyl-hydrazin sind besonders zersetzlich, wir arbeiteten deshalb sofort auf die Gewinnung der Tetrazole hin.

1-Phenyl-tetrazol, $C_6H_5.N.N:N.N:CH$.

1.8 g Diformylhydrazin werden in 20 ccm Wasser unter Zusatz von 20 ccm 5-fachnormaler Natronlauge gelöst und mit der Lösung von Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Die Lösung wird bald milchig und scheidet klebrige Flocken aus. Am folgenden Tag extrahiert man

mit Äther, verdampft die Ätherlösung und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus. Beim Neutralisieren erfüllt sich langsam die Flüssigkeit mit schönen, meist schwach gefärbten Nadeln, die man dann nochmals aus verdünntem Methylalkohol oder Äther umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 40% der Theorie.

0.1895 g Sbst.: 66.2 ccm N (16°, 713 mm).

$C_7H_6N_4$. Ber. N 38.35. Gef. N 37.95.

Der Schmp. 66° sowie die sonstigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Freund und Paradies[1]), welche diese Substanz zuerst beschrieben haben, überein.

1-*p*-Tolyl-tetrazol, $C_7H_7(N_4CH)$, gleicht dem Phenyl-tetrazol in allen Eigenschaften. Weiße Nadeln vom Schmp. 96°. Ausbeute 60% der Theorie.

0.1290 g Sbst.: 0.2840 g CO_2, 0.0605 g H_2O. — 0.1250 g Sbst.: 40.8 ccm N (20°, 714.5 mm).

$C_8H_8N_4$. Ber. C 59.95, H 5.03, N 35.0.
Gef. » 60.02, » 5.21, » 34.93.

1-*p*-Nitrophenyl-tetrazol, von Freund und Paradies beschrieben, bildet sich aus *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und Diformylhydrazin in mäßiger Ausbeute.

2. Diacetyl-hydrazin.

1-Phenyl-5-methyl-tetrazol, $C_6H_5.N.N:N.N:C.CH_3$.

2.3 g Diacetylhydrazin werden in 20 ccm Wasser und 10 ccm doppeltnormaler Sodalösung gelöst, dazu gibt man die äquivalente Menge Benzoldiazoniumchlorid. Das Diazohydrazid fällt sofort flockig aus; ohne zu filtrieren, setzt man nun 40 ccm 5-fachnormaler Natronlauge zu. Die Flocken verschwinden fast augenblicklich, an ihre Stelle treten kleine, flache Krystalle des Tetrazols, vermengt mit Öltropfen von Diazobenzolimid. Man filtriert, trocknet im Exsiccator und krystallisiert aus Äther-Gasolin um. Aus konzentrierter Salzsäure krystallisiert das Phenylmethyltetrazol in farblosen Spießen vom Schmp. 97.5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Essigester, schwer in Ligroin und Wasser.

0.2000 g Sbst.: 0.4413 g CO_2, 0.0932 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 48.6 ccm N (20°, 719 mm).

$C_8H_8N_4$. Ber. C 59.95, H 5.03, N 35.0.
Gef. » 60.15, » 5.18, » 35.13.

---

[1]) Diese Berichte 34, 3120 [1901].

p-Toluolazo-diacetyl-hydrazin, $C_7H_7N_2.N(CO\,CH_3).NH.COCH_3$.

Etwas beständiger als das Phenylderivat. Die Flocken wurden bei niederer Temperatur abgesaugt, im Exsiccator getrocknet und aus Äther-Gasolin umkrystallisiert Schwach bräunlich gefärbte Kryställchen, die bei 60° unter Zersetzung schmelzen. Läßt man die Ätherlösung dieser Substanz mehrere Stunden stehen, so krystallisiert allmählich Diacetylhydrazin aus, die Lösung enthält eine rote, schmierige Substanz, die nach den Zersetzungsprodukten von Diazoverbindungen riecht. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von β-Naphthol neben Diacetylhydrazin Toluolazo-β-naphthol aus, das Diazohydrazid wird also glatt in seine Komponenten zerlegt. Übergießt man es mit verdünnter Natronlauge, so geht es erst in Losung, die sich dunkel färbt und nach Tolylazid riecht; bald krystallisiert in einer Ausbeute von 60% 1-*p*-Tolyl-5-methyl-tetrazol, $C_7H_7.N.N:N.N:C.CH_3$, aus. Bestes Krystallisationsmittel ist heiße, rauchende Salzsäure. Schmp. 106°.

0.2348 g Sbst.: 0.5358 g CO_2, 0 1254 g H_2O. — 0.2043 g Sbst.: 61 0 ccm N (20°, 717 mm).

$C_9H_{10}N_4$. Ber. C 61.97, H 5.79, N 32.22.
Gef. » 62 23, » 5.93, » 32.05

p-Nitrobenzolazo-diacetyl-hydrazin,
$NO_2.C_6H_4.N_2.N(CO\,CH_3).NH.CO\,CH_3$.

Fallt als feines Pulver aus, das sich in absolutem Ather leicht löst. Nach kurzer Zeit krystallisiert aus der Losung ohne Zersetzung das Diazohydrazid in weißen, glänzenden Krystallen. Auch aus kaltem Essigester-Gasolin-Gemisch läßt sich diese Substanz umkrystallisieren. Sie schmilzt bei 107° unter Gasentwicklung.

0.1535 g Sbst: 0.2518 g CO_2, 0.0647 g H_2O. — 0.1430 g Sbst.: 35.4 ccm N (20°, 721.5 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N_5$. Ber. C 45.26, H 4.18, N 26.42
Gef. » 44.73, » 4.67, » 26.49.

Dies Diazohydrazid ist in trocknem Zustand monatelang ohne sichtbare Änderung haltbar, in ätherischer Lösung wurde keine Abscheidung von Diacetylhydrazin bemerkt. Mit alkoholischer β-Naphthollösung wird es gespalten.

1-*p*-Nitrophenyl-5-methyl-tetrazol,

$NO_2.C_6H_4.N:N:N.N:C.CH_3$,

bildet sich in einer Ausbeute von 90% der Theorie beim Verreiben des Diazohydrazids mit verdünnter Natronlauge. Es krystallisiert aus Salzsäure in schwach gelblichen Platten, die bei 129° schmelzen.

0.1599 g Sbst.: 0.2749 g CO_2, 0.0514 g H_2O. — 0.1648 g Sbst.: 51.4 ccm N (18°, 721.5 mm).

$C_8H_7O_2N_5$ Ber. C 46.80, H 3.44, N 34.15.
Gef. » 46.87, » 3.57, » 34.04.

3. Dibenzoyl-hydrazin.

Die Diazohydrazide aus Dibenzoylhydrazin sind noch unbeständiger als die Abkommlinge des Diacetylhydrazins. Wegen der Schwerloslichkeit des Dibenzoylhydrazins ist es zweckmäßig, die Substanz mit Alkohol zu befeuchten und dann mit etwas mehr als 2 Äquivalenten verdunnter Natronlauge gelinde zu erwärmen. Unter Salzbildung lost sich alsdann das Dibenzoylhydrazin und kuppelt leicht mit Diazoverbindungen. Benzolazo-dibenzoyl-hydrazin fällt als dicker, flockiger, weißer Niederschlag aus, der sich bei Krystallisationsversuchen sehr rasch unter Abscheidung von Dibenzhydrazid zersetzt.

4. Hydrazin-dicarbonsäureester.

1-Phenyl-5-oxy-tetrazol, $C_6H_5.\overset{|}{N}.N:N.N:\overset{|}{C}.OH$. Hydrazindicarbonsäureester, durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser fein verteilt, reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung. Das Diazohydrazid, das sich als weißer, flockiger Niederschlag abscheidet, ist sehr zersetzlich und kann kaum isoliert werden. Fugt man 3—4 Mol. Alkali zu, so tritt augenblicklich Azid-Geruch auf. Man turbiniert längere Zeit, bis die Lösung klar geworden ist und mit β-Naphthol nicht mehr kuppelt. Man schüttelt dann die alkalische Lösung mit Äther aus, um Harze zu entfernen, säuert an und nimmt das Tetrazol mit Äther auf. Es läßt sich aus verdunntem Alkohol oder aus viel heißem Wasser umkrystallisieren. Schmp. 187°.

Die Substanz ist identisch mit dem Phenyloxytetrazol von Freund und Hempel[1]). Die Ausbeute beträgt etwa 30%.

0.1745 g Sbst.: 0.3333 g CO_2, 0.0618 g H_2O. — 0.1746 g Sbst.: 54.8 ccm N (17°, 706 mm).

$C_7H_6N_4O$. Ber. C 51.82, H 3.73, N 34.54.
Gef. » 52.06, » 3.93, » 34.46.

Tribrombenzolazo-hydrazin-dicarbonsäureester, $C_6H_2Br_3N_2.N(CO_2C_2H_5).NH.CO_2C_2H_5$.

Tribrom-benzoldiazoniumsalze kuppeln schon in schwach saurer Lösung mit Hydrazindicarbonsäureester, doch langsam und unvoll-

[1]) Diese Berichte 28, 80 [1895].

kommen; man gibt deshalb zu der Mischung tropfenweise ein Mol. Natriumacetat und einige Tropfen Natriumcarbonatlösung. Der flockige Niederschlag wird auf Zusatz von Kochsalz leichter filtrierbar. Man trocknet, löst bei Zimmertemperatur in Essigester, versetzt mit Petroläther bis zur Trübung und kühlt in einer Kältemischung ab. Das Diazohydrazid bildet weiße Nädelchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 111—115° verpuffen. Löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Substanz läßt sich unverändert aufbewahren, am Licht färbt sie sich allmählich oberflächlich braun.

0.2088 g Sbst.: 0.2125 g CO_2, 0.0510 g H_2O. — 0.1971 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 720 mm). — 0.1813 g Sbst.: 0.1995 g AgBr.

$C_{12}H_{13}Br_3O_4N_4$. Ber. C 27.97, H 2.54, N 10.49, Br 46.59.
Gef. » 27.74, » 2.71, » 10.43, » 48.81.

Tribrombenzolazo-hydrazindicarbonsäureester wird von kalter, rauchender Salzsäure nur wenig angegriffen, jedenfalls wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz und des einen Spaltstückes. Ätherische Salzsäure zerlegt das Diazohydrazid glatt in seine Komponenten: Tribrombenzoldiazoniumchlorid, das auskrystallisiert und in der Form des Tribrombenzol-azo-β-naphthols identifiziert wurde, und in Hydrazindicarbonsäureester, der beim Verdunsten der Ätherlosung gewonnen wird. Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure zerlegt das Diazohydrazid in demselben Sinn — Tribromphenylhydrazin, das teilweise entbromt wird, und Hydrazindicarbonsäureester.

Es gelang nicht, durch Einwirkung von Natronlauge das Tetrazol darzustellen, die Substanz geht unter Zersetzung und Gasentwicklung zugrunde. Dies Verhalten hängt wohl mit der Alkaliempfindlichkeit des Diazokomponenten zusammen.

B. Diazoniumsalze und Monacyl-hydrazide.

1. Acethydrazid.

Im Gegensatz zu den Diacylhydraziden lassen sich die Monacylhydrazide nicht nur in alkalischer, sondern schon in essigsaurer Lösung mit Diazoniumverbindungen kuppeln. Die meisten dieser Diazohydrazide sind zu labil, als daß man sie umkrystallisieren und zur Analyse bringen könnte.

Benzolazo- und *p*-Toluolazo-acethydrazid wurden wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersucht. Weiße Fällungen, die von Natronlauge sehr rasch in Tetrazole umgewandelt werden. Man erhält auf diese Weise das schon oben beschriebene 1-Phenyl-5-methyl- und Tolyl-methyl-tetrazol in einer Ausbeute von 50—60%. Nebenher geht stets die Spaltung in Acetamid und Phenyl- bezw. Tolylazid.

p-Nitrobenzolazo-acethydrazid, $NO_2.C_6H_4.N_2.NH.NH.COCH_3$.

Man kuppelt bei sehr niedriger Temperatur unter Zusatz von Natriumacetat. Das Diazohydrazid fällt als schleimiger, schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Man wäscht ihn mit Wasser, trocknet im Exsiccator und behandelt ihn mit kaltem Petroläther, um *p*-Nitrophenylazid, das sich als Nebenprodukt bildet, zu entfernen. Das Diazohydrazid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, beim Erwärmen der Lösungen wird es in *p*-Nitrophenylazid und Acetamid gespalten. Es ließ sich nicht umkrystallisieren und wurde aus diesem Grunde nicht analysiert. In verdünnter Natronlauge löst es sich mit intensiv blauroter Farbe, die nach und nach verschwindet, indem sich 1-*p*-Nitrophenyl-5-methyl-tetrazol ausscheidet. Diese Reaktion ist aber nicht so glatt, wie die Synthese derselben Substanz aus Diacetylhydrazin.

Kuppelt man das Nitrobenzolazo-acethydrazid in ätzalkalischer Lösung mit *p*-Toluoldiazoniumchlorid, so schlägt die Farbe in rotbraun um, es tritt Geruch nach *p*-Tolylazid auf und *p*-Nitro-diazo-aminotoluol[1]), $NO_2.C_6H_4.N_3H.C_6H_4.CH_3$, vom Schmp. 159—161° krystallisiert in reichlicher Menge aus. Das Filtrat enthält viel Stickstoffwasserstoffsäure.

Benzolsulfosäure-azo-acethydrazid, $SO_3H.C_6H_4.N_2.NH.NH.COCH_3$.

Man löst 3 g Acethydrazid in wenig Wasser, gibt 7.6 g Diazobenzolsulfosäure und schließlich 40 ccm doppeltnormaler Natriumcarbonatlösung zu. Die Diazosulfanilsäure geht rasch in Lösung; alsbald fallen weiße glänzende Krystalle aus, deren Menge durch Zusatz von Kochsalz noch vermehrt wird. Sie bestehen aus dem Natriumsalz des Diazohydrazids. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die neue Substanz ist in trockenem Zustand sehr beständig; sie verpufft an der Flamme. Zur Analyse wurde sie in wenig Natronlauge gelöst, filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Es fällt nicht die freie Säure, sondern wiederum das Natriumsalz aus, allerdings unter erheblichem Verlust an Material. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1659 g Sbst.: 0.1870 g CO_2, 0.0634 g H_2O. — 0.1944 g Sbst.: 0.2181 g CO_2, 0.0777 g H_2O. — 0.1755 g Sbst.: 28.4 ccm N (18°, 707.5 mm). — 0.3125 g Sbst.: 0.2328 g $BaSO_4$. — 0.3063 g Sbst.: 0.0662 g $NaSO_4$.

[1]) E. Bamberger, diese Berichte **28**, 839 [1895].

$C_8H_9O_4N_4SNa + 2H_2O$.

Ber.	C 30.36,	H 4.17,	N 17.70,	S 10.14,	Na 7.27.
Gef.	» 30.73, 30.61,	» 4.25, 4.45,	» 17.34,	» 10.26,	» 7.04.

Dies Natriumsalz, an sich in Wasser schwer löslich, geht nach einiger Zeit unter Zersetzung in Lösung. Dabei entsteht eine reichliche Menge Stickstoffwasserstoffsäure und sulfanilsaures Natrium. Die Zerlegung des Diazohydrazids erfolgt also in anderer Richtung als bei den anderen Vertretern dieser Körperklasse. Bei diesen entstand Säureamid und Arylazid, hier aber umgekehrt Säureazid, das sofort in Essigsäure und Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt, und Arylamin[1]).

Mit *p*-Toluoldiazoniumchlorid kuppelt das Diazohydrazid nur bei Gegenwart von Natronlauge weiter. Als Reaktionsprodukt erhält man Stickstoffwasserstoffsäure und *p*-toluoldiazoamido-benzolsulfosaures Natrium, $C_7H_7.N_3H.C_6H_4.SO_3Na$[2]), das durch Vergleich mit einem aus Diazosulfanilsäure und *p*-Toluidin hergestellten Präparat identifiziert wurde.

Sulfosäure des 1-Phenyl-5-methyl-tetrazols,

$HO_3S.C_6H_4.N.N:N.N:C.CH_3$.

Löst man das Diazohydrazid in wenig Natronlauge, so tritt rasch die Kondensation zum Tetrazol ein. Die zuerst citronengelbe Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei, der aus dem Natriumsalz der Tetrazolsulfosäure besteht. Zur Analyse gelangte das Silbersalz, das aus heißem Wasser in stark glänzenden, flachen Prismen krystallisiert. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser. Am Sonnenlicht färbt es sich bald dunkel.

0.1778 g Sbst.: 0.1795 g CO_2, 0.0359 g H_2O. — 0.1708 g Sbst.: 25.2 ccm N (16°, 766 mm). — 0.2320 g Sbst.: 0.0953 g AgCl.

$C_8H_7O_3N_4SAg$.	Ber.	C 27.67,	H 2.04,	N 16.14,	Ag 31.10.
	Gef.	» 27.50,	» 2.23,	» 16.05,	» 31.15.

2. Benzhydrazid.

1.5-Diphenyl-tetrazol, $C_6H_5.N.N:N.N:C.C_6H_5$.

Läßt man das von Curtius[3]) beschriebene Benzolazo-benzhydrazid, $C_6H_5.N_2.NH.NH.COC_6H_5$, mit verdünnter Natronlauge

[1]) Bei quantitativer Durchführung dieser Spaltung mit großen Substanzmengen würde sich wohl ergeben, daß in allen Fällen die Zerlegung nach beiden Richtungen vor sich geht. Die Natur des aromatischen Radikals hat aber starken Einfluß auf den quantitativen Verlauf.

[2]) Schraube und Fritsch, diese Berichte **29**, 292 [1896].

[3]) Diese Berichte **26**, 1268 [1893].

stehen, so wird es zuerst ölig, erstarrt aber nach einiger Zeit wieder zu Krystallen des 1.5-Diphenyltetrazols. Man saugt sie ab, trocknet im Exsiccator, wäscht mit wenig Äther und krystallisiert aus Alkohol um. Die Substanz ist identisch mit dem von Schröter[1] aus Benzophenonchlorid, sowie aus Benzenylphenylimidchlorid und Natriumazid erhaltenen Diphenyltetrazol und stimmt im Schmelzpunkt mit demselben überein.

0.2346 g Sbst.: 54.2 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{13}H_{10}N_4$. Ber. N 25.23. Gef. N 25.06.

1-*p*-Nitrophenyl-5-phenyl-tetrazol, $O_2N.C_6H_4.N.N:N.N:C.C_6H_5$, entsteht aus dem von v. Pechmann[2] zuerst isolierten *p*-Nitrobenzolazo-benzhydrazid. Dies löst sich in Natronlauge mit intensiv blauroter Farbe. Beim Stehen, rascher bei gelindem Erwärmen entfärbt sich die Lösung unter Bildung eines tiefgefärbten Niederschlags. Die Farbe desselben rührt von kleinen Mengen eines kanthariden-grünen Natriumsalzes her, das nicht näher untersucht wurde. Der Hauptsache nach besteht die Fällung aus *p*-Nitrophenyl-5-phenyl-tetrazol und *p*-Nitrophenylazid. Letzteres wird durch Waschen mit Gasolin entfernt; das Tetrazol alsdann aus Essigester und absolutem Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche Prismen, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Essigester. Schmp. 149°.

0.1991 g Sbst.: 0.4248 g CO_2, 0.0629 g H_2O. — 0.1637 g Sbst.: 39.6 ccm N (16°, 712 mm).

$C_{13}H_9O_2N_5$. Ber. C 58.39, H 3.37, N 26.22
Gef » 58.16, » 3.51, » 26.33

Schröter erhielt aus *p*-Nitro-benzophenonchlorid mit Stickstoffsilber ein bei 177—178° schmelzendes Nitrophenyl-phenyl-tetrazol, für welches zwei Strukturmöglichkeiten vorlagen. Da dasselbe mit unserer Substanz isomer ist, kann es nur die Konstitution

$C_6H_5.N.N:N.N:C.C_6H_4.NO_2$ besitzen.

3. Semicarbazid.

Semicarbazid reagiert in essigsaurer Lösung mit Benzol- und *p*-Toluol-diazoniumchlorid unter Abscheidung krystallinischer Diazohydrazide. Das etwas beständigere Toluolderivat wurde untersucht. Es bildet flache, glänzende, weiße Blättchen, die sich nach kurzer Zeit rosa

[1] Diese Berichte **42**, 2342, 3360 [1909].
[2] Diese Berichte **29**, 2168 [1896].

färben und auch in trockenem Zustande sehr rasch der Zersetzung anheimfallen. Löst man die frisch hergestellte Substanz in Äther und läßt die Lösung in der Kältemischung stehen, so fallen farblose Krystalle aus, die bei 97° schmelzen und alle Eigenschaften des Carbaminsäureazids zeigen. Aus dem Filtrat läßt sich *p*-Toluidin isolieren. Diese Spaltung ist charakteristisch für Diazohydrazide.

Man durfte erwarten, durch alkalische Kondensation das 1-*p*-Tolyl-5-amino-tetrazol, $C_7H_7.N.N:N.N:C.NH_2$, zu erhalten. Das Toluolazosemicarbazid zerfällt jedoch in anderer Richtung.

Mit wäßriger Natronlauge bilden sich reichlich harzige Stoffe; bei der Einwirkung kalter alkoholischer Natriumäthylatlösung konnten wir Natriumazid, Diazoamidotoluol, *p*-Toluidin und Natriumcarbonat isolieren. Diese recht komplizierte Art der Spaltung und vor allem das Fehlen der Tetrazolbildung legt die Vermutung nahe, daß die Azogruppe nicht am *β*-Stickstoffatom, sondern in *α*-Stellung eingreift. Die Konstitution dieses Diazohydrazids ist also vielleicht $C_7H_7.N_2.N(NH_2).CO.NH_2$ und nicht $C_7H_7.N_2.NH.NH.CO.NH_2$.

---

461. M. Zsuffa: Über einige Derivate des Acenaphthenchinons.

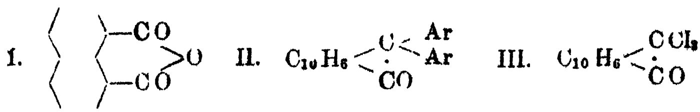
(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Bei Versuchen, Naphthalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid zu kondensieren, fand ich zu meinem Erstaunen, daß hier, ganz abweichend von dem Verhalten des Phthalsäureanhydrids, die Friedel-Craftssche Reaktion versagt und Naphthalsäureanhydrid stets unverändert zurückerhalten wird.

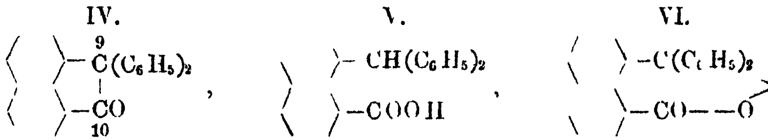
Die Carboxyle in 1.8-Stellung des Naphthalins verhalten sich demnach doch recht abweichend von den in 1.2-Stellung befindlichen der Phthalsäure, vielleicht weil sich beim Naphthalsäureanhydrid ein ganz anderer Ring (I) bildet als beim Phthalsäureanhydrid.

Um so auffallender ist die Leichtigkeit, mit welcher im Acenaphthenchinon ein Sauerstoffatom durch verschiedene Gruppen ersetzt wird. Acenaphthenchinon kondensiert sich leicht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei an Stelle des einen Sauerstoffatoms zwei Aryle treten und Verbindungen vom Typus II. entstehen. Die Reaktion verläuft

noch glatter bei Anwendung von Dichlor-acenaphthenon (III) an Stelle des Chinons.



Mit Benzol erhält man in beiden Fällen 9-Diphenyl-acenaphthenon (IV), welches bereits Beschke[1]) auf einem viel umständlicheren Wege aus Acenaphthenchinon durch Grignardierung dargestellt hat.



Toluol und Naphthalin lieferten mir bis jetzt nur schmierige Produkte

Chlorbenzol verhält sich dem Benzol analog und gibt mit Dichloracenaphthenon 9-Dichlordiphenyl-acenaphthenon.

Durch Kochen des 9-Diphenyl-acenaphthenons mit alkoholischem Kali erhält man 1-[Diphenyl-methyl]-8-naphthoesäure (V), welche der Triphenylmethan-carbonsäure der Phthalsäurereihe entspricht. Wie die Triphenylmethan-carbonsäure bei der Destillation mit Barythydrat Triphenylmethan[2]) gibt, so entsteht aus [Diphenylmethyl]-naphthoesäure in guter Ausbeute Diphenyl-α-naphthylmethan. Die letztere Verbindung ist auf ganz anderem Wege bereits von Acree[3]) und von F. Ullmann[4]) dargestellt worden.

[Diphenyl-methyl]-naphthoesäure liefert bei der Oxydation mit Chromsäure oder Natriumbichromat in essigsaurer Lösung Naphthalophenon (VI).

Acenaphthenchinon reagiert auch mit Leichtigkeit mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink oder konzentrierter Salzsäure. Bei dieser sehr glatten Kondensation wird ein Sauerstoffatom durch zwei Dimethylanilin-Reste ersetzt, während das zweite Sauerstoffatom auch bei Anwendung eines Überschusses von Dimethylanilin selbst bei viel höherer Temperatur unangegriffen bleibt. Auf diese Weise

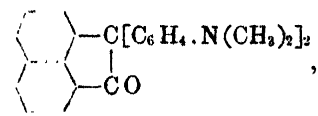
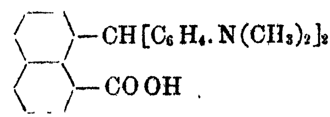
---

[1]) Ann. d. Chem. **369**, 200 [1909].

[2]) Baeyer, Ann. d. Chem. **202**, 53 [1880].

[3]) Diese Berichte **37**, 616 [1904]. [4]) Diese Berichte **38**, 2215 [1905].

entsteht 9-[Tetramethyldiamino-diphenyl]-acenaphthenon (VII) als eine sehr beständige, schön krystallisierende, gelbe Verbindung.

VII.  , VIII.  .

Den Ketosauerstoff konnte ich bis jetzt weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin zur Reaktion bringen. Alkoholisches Kali greift die Verbindung nicht an. Beim längeren Kochen mit amylalkoholischem Kali entsteht 1-[Tetramethyldiamino-diphenylmethyl]-8-naphthoesäure (VIII). Aus dieser Säure wurde durch Destillation mit Barythydrat das noch unbekannte [Tetramethyldiamino-diphenyl]-α-naphthyl-methan erhalten, welches leicht zu dem dem Malachitgrün entsprechenden »Naphthylmalachitgrün« oxydiert werden kann. Es ist der einfachste Repräsentant der Farbabkömmlinge der Naphthyl-diphenyl-methan-Reihe, die besonders von E. Noelting[1]) wissenschaftlich untersucht worden sind.

Acenaphthenchinon kondensiert sich auch mit Phenolen bei Gegenwart von Chlorzink oder Zinnchlorid. Während die Kondensation mit Phenol selbst kein befriedigendes Resultat ergab, wurde mit Resorcin Anhydro-di-resorcin-acenaphthenon (IX) erhalten.

IX. $$\left[C_{10}H_6 < \begin{matrix} C < \begin{matrix} C_6H_3(OH) \\ C_6H_3(OH) \end{matrix} > O \\ CO \end{matrix} \right]$$

9-Diphenyl-acenaphthenon. (Formel IV.)

5 g Acenaphthenchinon werden mit 50 g Benzol und 8 g subl. Aluminiumchlorid im Wasserbade unter fortwährendem Rühren erwärmt. Es beginnt bald Salzsäure-Entwicklung, und das Chinon löst sich allmählich mit dunkelroter Farbe. Es wird so lange gerührt, bis die Salzsäure-Entwicklung fast aufgehört hat. Man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, destilliert das überschüssige Benzol mit Dampf ab und krystallisiert den Rückstand mit Tierkohle aus Eisessig, dann aus Benzol + Alkohol.

Man erhält die Verbindung sofort viel reiner und in fast theoretischer Ausbeute, wenn man an Stelle des Chinons Dichlor-acenaphthenon anwendet und die heftige Reaktion durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel mäßigt.

Zu einem Gemisch von 10 g Dichloracenaphthenon, 30 g Benzol und 60 g Schwefelkohlenstoff werden 10 g subl. Aluminiumchlorid zugefügt. Gleich beginnt eine heftige Reaktion, die man durch Kühlen mit Eiswasser mäßigt. Ist die Hauptreaktion vorüber, so rührt man bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Diese Berichte 37, 1899 [1904].

peratur, bis die Salzsäure-Entwicklung nachläßt, fügt abermals 10 g Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt im Wasserbade langsam auf 50—60°, bis die Salzsäure-Entwicklung fast aufgehört hat. Das Reaktionsprodukt wird wie oben behandelt.

Nach einmaliger Umkrystallisation aus Eisessig mit Tierkohle erhält man das Diphenyl-acenaphthenon ganz rein in farblosen Nädelchen. Schmp. 174°. Löslich in Eisessig, leicht in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

0.1793 g Sbst.: 0.5905 g CO_2, 0.0820 g H_2O.

$C_{24}H_{16}O$. Ber. C 90.00, H 5.00.

Gef. » 89.82, » 5.13.

1-[Diphenyl-methyl]-8-naphthoesäure. (Formel V.)

10 g Diphenyl-acenaphthenon werden mit einer Auflösung von 50 g Kali in 50 ccm Wasser und 500 ccm Alkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die noch heiße Lösung verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit milchig, und nach dem Anreiben mit einem Glasstab krystallisiert die Säure in farblosen, prismatischen Blättchen. Sie kann aus Alkohol oder Eisessig, den man bis zur geringen Trübung mit Wasser versetzt, umkrystallisiert werden. Schmp. 227°.

0.1745 g Sbst.: 0.5437 g CO_2, 0.0852 g H_2O.

$C_{24}H_{18}O_2$. Ber. C 85.18, H 5.36.

Gef. » 84.98, » 5.46.

Diphenyl-α-naphthyl-methan, $C_{10}H_7.CH(C_6H_5)_2$.

Das Gemisch von 2 Teilen [Diphenyl-methyl]-naphthoesäure mit 5 Teilen Barythydrat wird im Vakuum destilliert. Das gelbe, bald erstarrende Destillat wird in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheiden sich farblose Nadeln aus, welche nach einmaliger Umkrystallisation aus Eisessig scharf bei 150° schmelzen.

0.1654 g Sbst.: 0.5684 g CO_2, 0.0918 g H_2O.

$C_{23}H_{18}$. Ber. C 93.87, H 6.13.

Gef. » 93.72, » 6.20.

Naphthalophenon (Diphenyl-naphthalid) (Formel VI).

Zu einer siedend heißen Lösung von 1 g [Diphenyl-methyl]-naphthalin-carbonsäure in Eisessig werden 2 g Chromsäure hinzugefügt und etwa 2 Stunden gekocht. Der mit Wasser gefällte Niederschlag wird mit Soda ausgekocht, der Rückstand aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 204°. Löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Soda und Alkalien.

0.1561 g Sbst.: 0.4881 g CO_2, 0.0688 g H_2O.

$C_{24}H_{16}O_2$ Ber. C 85.69, H 4.79.
Gef. » 85.27, » 4.82.

9-Dichlordiphenyl-acenaphthenon, $C_{10}H_6<\begin{matrix}C(C_6H_4Cl)_2\\ |\\ CO\end{matrix}$.

Eine Mischung von 5 g Dichlor-acenaphthenon, 15 g Chlorbenzol, 30 g Schwefelkohlenstoff und 10 g sublimiertes Aluminiumchlorid wurde wie bei Diphenyl-acenaphthenon angegeben behandelt. Ausbeute 7 g. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nädelchen vom Schmp. 151°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

0.1913 g Sbst.: 0.5176 g CO_2, 0.0668 g H_2O. — 0.1613 g Sbst.: 0.1182 g AgCl.

$C_{24}H_{14}OCl_2$. Ber. C 74.03, H 3.63, Cl 18.23.
Gef. » 73.69, » 3.96, » 18.00.

1-[Dichlordiphenyl-methyl]-8-naphthoesäure

$C_{10}H_6<\begin{matrix}CH(C_6H_4Cl)_2\\ CO_2H\end{matrix}$.

2 g Dichlordiphenyl-acenaphthenon werden mit 100 ccm 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt man die Carbonsäure mit Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol + Wasser. Farblose Blättchen. Schmp. 224—225°. Leicht löslich in Soda und Alkalien.

0.1542 g Sbst.: 0.3991 g CO_2, 0.0579 g H_2O.

$C_{24}H_{16}O_2Cl_2$. Ber. C 70.76, H 3.96.
Gef. » 70.59, » 4.20.

9-[Tetramethyldiamino-diphenyl]-acenaphthenon (Formel VII).

10 g Acenaphthenchinon werden mit 15 g Dimethylanilin und 8 g konzentrierter Salzsäure 3 Stunden unter öfterem Durchrühren bis 150° erhitzt. Die pulverisierte Schmelze wird nach dem Abblasen des überschüssigen Dimethylanilins mit Dampf in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Kalilauge gefällt. Der gelbe flockige Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen. Ausbeute fast quantitativ. Das Rohprodukt ist fast rein; es wird durch Umkrystallisation aus Benzol + Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 204—205° erhalten. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

0.1644 g Sbst.: 0.4963 g CO_2, 0.0983 g H_2O. — 0.1940 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 756.5 mm).

$C_{28}H_{26}ON_2$. Ber. C 82.72, H 6.45, N 6.90.
Gef. » 82.33, » 6.69, » 6.89.

Die Verbindung ist in Mineralsäuren sehr leicht, in verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich, leichter in Eisessig. Die eisessigsaure Lösung färbt sich durch Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, Natriumbichromat) malachitgrün, aber die Färbung verschwindet schon beim Verdünnen mit Wasser. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung selbst bei langem Kochen nicht verändert.

Salze des [Tetramethyldiamino-diphenyl]-acenaphthenons:

Salzsaures Salz, $C_{28}H_{26}ON_2$, 2 HCl. Dieses wird erhalten, wenn man in die Benzollösung der Base einen Strom trockener Salzsäure leitet; es fällt dabei als farbloser, stark hygroskopischer Niederschlag aus. Aus Alkohol + Äther erhält man es in farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln, die im Vakuum getrocknet werden müssen.

0.1638 g Sbst.: 0.0975 g AgCl.

$C_{28}H_{26}ON_2$, 2 HCl. Ber. Cl 15.12. Gef. Cl 14.72.

Durch Wasser wird die Base regeneriert. Das Salz verliert beim Erwärmen bis 100° die gesamte Salzsäure.

Pikrat, $C_{28}H_{26}ON_2$, 2 $C_6H_3O_7N_3$. Zu einer heißen Lösung der Base in Benzol wird eine alkoholische Pikrinsäurelösung zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in citronengelben Krystallen aus, die aus Aceton + Alkohol umkrystallisiert werden können. Bei 100° getrocknet:

0.1608 g Sbst.: 0.3299 g CO_2, 0.0589 g H_2O.

$C_{28}H_{26}ON_2$, 2 $C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 55.54, H 3.73.
Gef. » 55.95, » 4.10.

Bis-jodmethylat, $C_{28}H_{26}ON_2$, 2 CH_3J. — 1.5 g Tetramethyl-diamino-diphenyl]-acenaphthenon werden mit 4 g Methyljodid und 30 ccm Methylalkohol 2 Stunden auf 100° erhitzt. Man erhält beim Versetzen der Lösung mit Äther schwach gelb gefärbte Krystalle. Schmp. 224—225° unter Zersetzung. In Vakuum getrocknet:

0.1669 g Sbst.: 0.1128 g AgJ.

$C_{28}H_{26}ON_2$, 2 CH_3J. Ber. J 36.79. Gef. J 36.62.

1-[Tetramethyldiamino-diphenylmethyl]-8-naphthoesäure (Formel VIII).

10 g [Tetramethyldiamino-diphenyl]-acenaphthenon werden mit einer Auflösung von 25 g gepulvertem Kali in 400 ccm Amylalkohol 4 Stunden lang gekocht. Man verdünnt nach dem Abblasen des Amylalkohols mit Dampf mit viel Wasser und soviel verdünnter Schwefelsäure bis die Lösung nur schwach alkalisch reagiert. Beim vorsichtigen Neutralisieren des Filtrates mit sehr verdünnter Schwefelsäure

fällt die Amidosäure in farblosen Flocken aus. Sie kann aus Aceton + Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden. Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Schmp. 260—262°.

0.1873 g Sbst.: 0.5445 g CO_2, 0.1159 g H_2O. — 0.1724 g Sbst.: 10.05 ccm N (25°, 761 mm).

$C_{28}H_{28}O_2N_2$. Ber. C 79.21, H 6.65, N 6.60.
Gef. » 79.29, » 6.92, » 6.41.

Die Verbindung ist leicht löslich in Säuren und Alkalien. Von konzentrierten Alkalien wird aus der Lösung das entsprechende Alkalisalz in farblosen Nadeln abgeschieden, die sich beim Verdünnen mit viel Wasser wieder auflösen. Das Bariumsalz zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus und wird durch Versetzen der schwach alkalischen Lösung der Säure mit Barytwasser erhalten.

[Tetramethyldiamido-diphenyl]-α-naphthyl-methan, $C_{10}H_7.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

3 g [Tetramethyldiamino-diphenylmethyl]-naphthoesäure werden mit 6 g Barythydrat aus einer Retorte in Vakuum destilliert. Das braunrote Destillat wird in Äther aufgenommen und der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Gelblich gefärbte Nadeln. Schmp. 161—162°. Es zeigt die Eigenschaften des Tetramethyldiamino-triphenyl-methans. Bleisuperoxyd in schwefelsaurer oder essigsaurer Chloranil in alkoholischer Lösung oxydieren es zu »Naphthyl-malachitgrün«, dessen nähere Untersuchung mich noch beschäftigt.

0.1623 g Sbst.: 0.5057 g CO_2, 0.1108 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 11.10 ccm N (21°, 758.5 mm).

$C_{27}H_{28}N_2$. Ber. C 85.22, H 7.42, N 7.37.
Gef. » 84.98, » 7.63, » 7.15.

Anhydro-diresorcin-acenaphthenon (Formel IX).

3 g Acenaphthenchinon werden mit 4 g Resorcin und 3 g wasserfreiem Chlorzink 2 Stunden bis 180° erhitzt. Die braunrote Schmelze wird nach dem Pulverisieren mit Salzsäure gekocht und der Rückstand mit kalter verdünnter Kalilauge extrahiert. Beim Ansäuern der dunkelroten alkalischen Lösung fällt die Verbindung in braunen Flocken aus, die man in Äther aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Äthers wird der Rückstand mit Alkohol, dann Eisessig und Tierkohle gekocht und das Filtrat mit Wasser gefällt. Man erhält so die Verbindung nach dem Trocknen als ziemlich hell gefärbtes, amorphes

Pulver. Leicht löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz. Unlöslich in Soda.

0.1957 g Sbst.: 0.5607 g CO_2, 0.0714 g H_2O.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78.66, H 3.85.

Gef. » 78.14, » 4.08.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

462. H. Wichelhaus: Über Schwefelfarbstoffe.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1910.)

Eine vor kurzem erschienene Abhandlung »Trockne Destillation von Cellulose«[1]) veranlaßt mich, schon jetzt auf einige Fragen zurückzukommen, deren Erledigung im ganzen noch mehr Material erfordern wird.

In meiner ersten Mitteilung über Schwefelfarbstoffe[2]), bei Aufstellung der Hypothese, daß die einfachsten Farbstoffe dieser Art aus Cellulose entstanden sind, habe ich darauf Bezug genommen, daß Cross und Bevan durch Destillation von Cellulose »Phenole« erhielten (Cellulose, S. 68). Im Verfolg dieser Sache war zuerst die Bezeichnung »Phenole« aufzuklären, da ja durch Destillation von Holz viele phenolartige Körper entstehen (Mierzinski, Essigsäure. S. 62) und Kresol ein ständiger Begleiter des einfachsten Phenols ist, wenn dieses durch Fäulnis entsteht (Roscoe-Schorlemmer VII, S. 51). Ich habe daher die Firma C. A. F. Kahlbaum veranlaßt, Destillation reiner Baumwolle mit einer Menge von 20 kg auszuführen und selbst möglichst große Versuche vornehmen lassen.

Die so erhaltenen Destillate bestanden aus viel wäßriger Flüssigkeit und wenig öliger Masse; die 20 kg hatten 5.7 l der ersteren und etwa 1 l der schwereren Masse geliefert. Nach und nach wurde alles der folgenden Behandlung unterworfen.

Durch Schütteln mit Natronlauge wurden die Phenole gebunden und die nicht gebundenen Stoffe durch Äther möglichst entfernt. Dann wurden die Alkaliverbindungen durch Kohlensäure unter Druck zerlegt und wieder mit Äther ausgezogen. Die nach Entfernung des Äthers nun bleibenden Massen rochen deutlich nach Phenol; sie wurden mit Wasserdampf destilliert.

[1]) Erdmann und Schäfer, diese Berichte **43**, 2398 [1910].

[2]) Diese Berichte **40**, 126 [1907].

Alle so erhaltenen Destillate gaben, mit Brom bis zur rotgelben Färbung versetzt, hellgelbe, krystallinische Ausscheidungen, welche nach Reinigung Schmelzpunkte zwischen 110° und 113° zeigten. Die Analyse ergab 78.04% Br, während sich für $C_6H_2Br_4O$ 78.0% berechnen. Da nun $C_7H_4Br_4O$ nur 75.4% Br enthält, war schon dadurch die Vermutung nahe gelegt, daß nur Phenol und kein Kresol oder andere Phenole entstanden seien.

Der Beweis dafür wurde mit Hilfe der Benzoylverbindung erbracht. Diese schied sich aus den Cellulose-Destillaten, welche zunächst wieder in angegebener Weise von nicht phenolartigen Stoffen befreit waren, nach Behandlung mit Benzoylchlorid und Natron in Form von weißen Krystallen ab, welche den Schmp. 72° zeigten und nicht so veränderlich sind wie die Bromverbindung. Sie gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{13}H_{10}O_2$.	Ber.	C 78 8,	H 5.0.
$C_{14}H_{12}O_2$.	»	» 79.24,	» 5.6.
	Gef.	» 78 68,	» 5.11.

Diese Verbindung wurde mit Benzoaten, welche nach gleichem Verfahren aus Phenol und aus *p*-Kresol hergestellt waren, vermischt, um dann auf die Schmelzpunkte bezw. deren Veränderungen geprüft zu werden. Die Prüfung ergab folgendes Bild.

	Schmp.	Schmpelzpunkt der Gemenge
a) Benzoat aus öliger Schicht	72°	a + b = 72° a + c = 72.5°
b) Benzoat aus wäßriger Schicht	72°	—
c) Benzoesäure-phenylester	72.5°	c + d = 54°
d) Benzoesäure-tolylester	73°	d + a = 54° d + b = 54°

Danach kann man wohl mit Bestimmtheit erklären, daß reine Cellulose bei trockner Destillation nur ein einziges Phenol liefert, nämlich C_6H_6O.

Ich habe nun weiter die Ansicht ausgesprochen, daß aus Phenol ein Schwefelfarbstoff entstehen könne, und so der Zusammenhang der einfachsten Farbstoffe dieser Art mit Cellulose herzustellen sei.

Bei Prüfung dieser Ansicht wurde als Übergangsglied Phenochinon ins Auge gefaßt, weil dieses durch Oxydation von Phenol entsteht. Es ist ein intensiv roter, aber nicht färbender Körper, dessen

Molekulargröße ich bei der ersten Beobachtung[1]) durch die Formel $C_{18}H_{14}O_4$ bezeichnete.

Da neuerdings K. H. Meyer[2]) gefunden hat, daß gechlortes Phenol sich im Verhältnis 1 : 1 mit Chinon verbindet, war ein Beweis für das Verhältnis 2 : 1 bei chlorfreien Produkten erwünscht. Dieser ist durch Analyse nicht immer zu liefern, weil die Unterschiede oft zu gering ausfallen. Ich habe daher Versuche der Molekulargewichts-Bestimmung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel gemacht und bei Kresochinon (aus *p*-Kresol und Chinon) bisher die besten Resultate erhalten. Es wurde gefunden 312 und 315, während sich berechnen für $C_{20}H_{18}O_4$ 322, für $C_{13}H_{11}O_3$ 215.

Auch geschwefelte Phenole scheinen sich meist im Verhältnis 2 : 1 mit Chinon zu verbinden. Wenigstens gab Thiokresochinon[3]), obwohl es beim Versuche der Molekulargewichts-Bestimmung zerfiel, bei der Analyse 67.07 % C, 5.71 % H und 17.54 % S, d. h. Zahlen, welche gut für die Verbindung von 1 Chinon mit 2 $C_6H_4(CH_3).SH$ passen, während für die Verbindung mit nur 1 Mol. Thiokresol verlangt werden: 65.7 % C und 14.5 % S.

Danach scheint mir genügender Grund vorhanden, für Phenochinon die Formel $C_{18}H_{14}O_4$ festzuhalten.

Versuche mit diesem Körper zeigten bald, daß er ohne Schwierigkeit in Schwefelfarbstoffe überzuführen ist. Man braucht zu diesem Zwecke nur mit Schwefelalkalien unter Zusatz von Schwefel zu kochen und einzudampfen, um nachher den Rückstand zu reinigen, indem man in Wasser löst, mit verdünnter Essigsäure fällt, nochmals in sehr verdünnter Schwefelnatriumlösung aufnimmt und wieder mit Essigsäure fällt. Besser ist es, Phenochinon mit Schwefelalkali und Schwefel unter Druck auf 200—220° zu erhitzen. So wird ein gut färbender Körper erhalten, wenn man in folgender Weise reinigt. Die Rohschmelze wird in Wasser gelöst und der Farbstoff durch Einleiten von Kohlensäure unter Druck ausgefällt. Dabei bleibt schon viel andere Schwefelverbindung in Lösung. Doch muß man verschiedene Mittel anwenden, um den Rest des Schwefels zu entfernen, also Lösen in Alkali und Wiederfällen mit Kohlensäure, Auswaschen mit Soda, mit Alkohol und namentlich mit Tetrachloräther. Letzteres wird solange wiederholt, bis die Analysen keine Abnahme des Schwefelgehaltes mehr ergeben.

In dieser Weise wurde der Prozentsatz des Schwefels auf 12 gebracht, bei 75 % C und 5 % H. Der so gereinigte Farbstoff ist ein

---

1) Diese Berichte 5, 248 [1872]. 2) ibid. 42, 1149 [1909].

3) Über Thiophenochinon vergl. Posner, Ann. d. Chem. 336, 117 [1904].

dunkelbraunes Pulver von schwach saurem Verhalten, welches sich weder in Alkalicarbonat, noch in Ammoniak, noch in Säuren löst. Es löst sich aber in Schwefelalkali und färbt Baumwolle schön dunkelbraun.

Dadurch ist die Annahme bestätigt, daß die einfachsten Schwefelfarbstoffe, wie sie von **Croissant** und **Brétonnière** dargestellt wurden, von Cellulose abzuleiten sind.

Es schien mir nun von Interesse, festzustellen, ob der betretene Weg auch zu schwefelfreien Farbstoffen führt, so daß man annehmen kann, daß die im Holze vorkommenden Farbstoffe nicht auf Nebenbestandteile, sondern auf Cellulose zurückzuführen sind. Zu diesem Zwecke wurden .0 g Phenochinon mit 120 g Natriumacetat und etwas Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 10 Tage sich selbst überlassen. Die rote Farbe des Phenochinons verschwand bald, und die Masse wurde allmählich ganz dunkel. Sie wurde dann in Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und durch Wasserdampf von freigewordenem Phenol usw. befreit. Der Rückstand wurde in Kali gelöst, durch Zusatz von Eisenchlorid in schwerlösliches Eisensalz verwandelt und durch heiße Salzsäure wieder zerlegt.

Die so erhaltene Farbsäure schmilzt bei 110°, ist leicht in heißem Alkohol, sowie in Alkalien löslich und wird von Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform etwas gelöst.

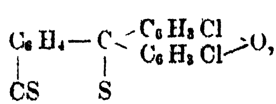
In Soda gelöst, färbt sie Baumwolle braun.

Seitdem habe ich die Versuche wieder aufgenommen, die Konstitution der Schwefelfarbstoffe festzustellen und zwar mit Hilfe von Fluorescein, weil dieses ebenso färbende, wie nicht färbende S-Derivate liefert.

Die ersteren haben, wie alle Schwefelfarbstoffe, infolge der Art der Darstellung keine ganz bestimmte Zusammensetzung. Da man mit Schwefel bezw. Schwefel und Schwefelnatrium auf hohe Temperatur erhitzt, so entstehen mehrere Produkte; außerdem ist der beigemengte Schwefel so schwer zu entfernen, daß die Versuche, analysenreine Präparate zu erhalten, ohne genügenden Erfolg bleiben.

Dagegen haben die auf anderem Wege erhaltenen, nicht färbenden Schwefelderivate des Fluoresceins gute Eigenschaften. Es fragte sich daher, ob man diese durch Kondensation in Schwefelfarbstoffe verwandeln könne.

Dies ist in einem Falle gelungen. Das Dithio-fluorescein-chlorid,



ist ein gut krystallisierender, intensiv roter, aber durchaus nicht färbender Körper.

Aus diesem entstehen durch Kondensation, d. h., wenn man mit Schwefelsäure bei hoher, mit Anhydrid bei mäßiger Temperatur behandelt, Derivate, welche als Schwefelfarbstoffe zu bezeichnen sind.

Sie färben, nach Art dieser Farbstoffe angewendet, d. h. in Schwefelnatrium gelöst, deutlich, während das Dithiofluoresceinchlorid selbst völlig wieder von der Faser verschwindet.

Dadurch ist ein Weg bezeichnet, den ich weiter verfolge, um Schwefelfarbstoffe, deren chemische Natur richtig bestimmt werden kann, zu erhalten: es handelt sich darum, passende Schwefelverbindungen auszusuchen, die als solche nicht färben, aber durch leichte Kondensation in Produkte übergehen, welche nicht allein die Natur der Schwefelfarbstoffe, sondern auch sonst gute Eigenschaften besitzen.

463. P. Pfeiffer und A. Langenberg: Über Maleinsäure- und Acrylsäure-pyridiniumbetain und ihre Salze[1]).

(Eingegangen am 20. Oktober 1910.)

Im Folgenden soll über zwei einfach konstituierte Pyridiniumbetaine und ihre Salze berichtet werden, die durch [illegible] rkung von Pyridin auf Dibrom-bernsteinsäure [illegible] vielleicht deshalb einiges Interesse, weil nach [illegible] Sie bieten [illegible] Untersuchungen die Betaine zu den im Pflanze[illegible] gischen Substanzen gehören [2]). [illegible] eiteten

Behandelt man Dibrom-bernsteinsäure bei ge[illegible] peratur mit Pyridin, so bildet sich primär ein pyridinre[illegible] Salz, dem etwa die Formel HOOC.CHBr.CHBr.COOH, [illegible] kommt; es verliert schnell Pyridin und geht dabei in das sa[illegible] HOOC.CHBr.CHBr.COOH, C_5H_5N über.

Erwärmt man aber die beiden Verbindungen mit einander, so entsteht unter starker Kohlendioxyd-Entwicklung eine braunschwarze Masse, aus der sich zwei farblose Körper isolieren lassen, ein in

[1]) Siehe hierzu die im letzten Heft der »Berichte« erschienene Arbeit von O. Lutz »Über eine eigenartige Reaktion der Maleinsäure« (S. 2636); ferner O. Lutz, Chem. Zentralbl. **1900**, II, 1011 und Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **41**, 1579 [1909].

[2]) S. vor allem E. Schulze und G. Trier, diese Berichte **42**, 4654 [1909].

Wasser relativ schwer löslicher der Formel $C_9H_7NO_4$ und ein viel leichter löslicher der Zusammensetzung $C_8H_8NO_2Br$. Der erstere krystallisiert in farblosen Prismen, die sich bei höherer Temperatur unter Dunkelfärbung zersetzen, der letztere in farblosen Nadeln, die bei 216° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Am leichtesten hat sich die Konstitution der bromhaltigen Verbindung $C_8H_8NO_2Br$ aufklären lassen. Da sie saure Eigenschaften besitzt, ferner das Bromatom Ionen-Charakter hat, so muß ihr unter Berücksichtigung ihrer Zusammensetzung und ihrer Entstehungsweise eine der folgenden beiden Formeln zukommen[1]).

I. $C_5H_5N(Br)$ $C{:}CH_2$ / $COOH$ oder II. $C_5H_5N(Br)$ $CH{:}CH.COOH$.

Eine Verbindung der Formel I konnte direkt aus α-Brom-acrylsäure und Pyridin synthetisiert werden; sie erwies sich als identisch mit dem bromhaltigen Einwirkungsprodukt von Pyridin auf Dibrombernsteinsäure, so daß hiermit die Konstitution desselben im Sinne der Formel I sichergestellt ist. Wegen seiner Beziehungen zur Acrylsäure bezeichnet man den Körper zweckmäßig als Acrylsäure-α-pyridiniumbromid.

Die Konstitution der Verbindung $C_9H_7NO_4$ ist durch folgende Reaktion sichergestellt: Dampft man sie mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad ein und erhitzt dann den Rückstand, ein Bromwasserstoff-Additionsprodukt[2]), auf ca. 110°, so findet Kohlendioxyd-Abspaltung statt, und es entsteht Acrylsäure-α-pyridiniumbromid. Hiernach wird man die Verbindung $C_9H_7NO_4$ als ein Betain der Formel I $C_5H_5N—C{:}CH.COOH$ / $O—CO$ oder II. $C_5H_5N—C(COOH)=CH$ / O CO auffassen; ihr Übergang in das Bromid $C_8H_8NO_2Br$ läßt sich dann folgendermaßen formulieren:

I. $C_5H_5N—C{:}CH.COOH$ / $O—CO$ —HBr→
oder
II. $C_5H_5N—C(COOH)=CH$ / O CO —HBr→

$C_5H_5N(Br)$ $C{:}CH.COOH$ / $COOH$ —Erhitzen→ $C_5H_5N(Br)$ $C{:}CH_2$ / $COOH$.

---

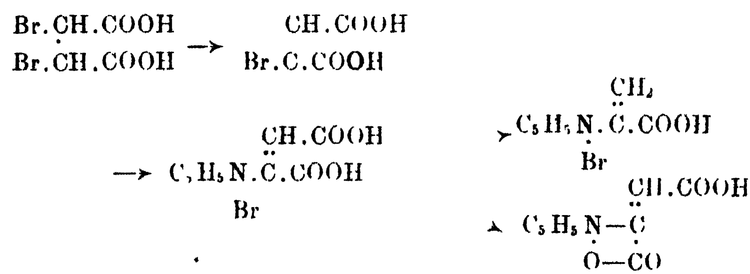
1) Erwähnt sei noch, daß sich beim Behandeln der Verbindung mit Kalilauge kein freies Pyridin bildet.

2) Das Bromwasserstoff-Additionsprodukt entsteht so als Sirup; über die Darstellung des krystallisierten Salzes siehe weiter unten.

Zwischen den beiden Formeln I und II zu entscheiden, ist bisher nicht gelungen; der Einfachheit halber wird das Betain im Folgenden stets nach I formuliert.

In stereochemischer Hinsicht könnte sich das Betain sowohl von der Maleinsäure, wie auch von der Fumarsäure ableiten. Da, wie weiter unten gezeigt werden soll, bei der Darstellung der Verbindung aus Dibrombernsteinsäure als Zwischenprodukt wahrscheinlich Brommaleinsäure auftritt, so ist die erstere Annahme vorzuziehen. Wir werden also die Verbindung $C_9H_7NO_4$ von nun ab als Maleinsäure-pyridiniumbetain bezeichnen.

Die Entstehungsweise der beiden Verbindungen $C_9H_7NO_4$ und $C_8H_8NO_2Br$ aus Dibrombernsteinsäure haben wir uns folgendermaßen vorzustellen: Pyridin führt zunächst die Dibrombernsteinsäure normalerweise unter Bromwasserstoff-Abspaltung in Brommaleinsäure über; in diese Verbindung schiebt sich zwischen das Bromatom und den organischen Rest Pyridin ein und das so gebildete Maleinsäure-pyridiniumbromid verwandelt sich dann zum Teil unter Verlust von Bromwasserstoff in $C_9H_7NO_4$ = Maleinsäure-pyridiniumbetain, zum Teil unter Kohlendioxyd-Abgabe in $C_8H_8NO_2Br$ = Acrylsäure-pyridiniumbromid[1]):



Für die Zweckmäßigkeit der Annahme einer primären Bildung von Brommaleinsäure spricht vor allem der Umstand, daß bei der Einwirkung von Chinolin auf Dibrom-bernsteinsäure als Hauptreaktionsprodukt saures brom-maleinsaures Chinolin entsteht, aus welchem leicht freie Brommaleinsäure isoliert werden kann.

[1]) Daß die in Bezug auf das Stickstoffatom β-ständige Carboxylgruppe Kohlendioxyd abspaltet, steht im Einklang mit der leichten Kohlendioxyd-Abgabe der β-Ketocarbonsäuren; z. B. geht die Oxalessigsäure,

$$\begin{matrix} CH_2.COOH \\ CO.COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH.COOH \\ HO.C.COOH \end{matrix},$$

leicht in Brenztraubensäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ CO.COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ HO.C.COOH \end{matrix}$, über.

Chinolin hat eben keine Einlagerungstendenz, so daß hier die Reaktion schon in der ersten Phase Halt macht.

Über die speziellen Eigenschaften der Pyridiniumverbindungen sei noch Folgendes mitgeteilt:

Das Betain reagiert ausgesprochen sauer (bedingt durch das Vorhandensein einer Carboxylgruppe); es löst sich spielend leicht in wäßrigen Mineralsäuren. Aus den Lösungen in Salzsäure und Bromwasserstoffsäure krystallisieren über Natronkalk die Salze:

$$\begin{array}{ll} C_5H_5N & C:CH.COOH \\ Cl & COOH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ll} C_5H_5N & C:CH.COOH \\ Br & COOH \end{array}$$

aus; im trocknen Zustand sind sie beständig, durch Wasser werden sie unter Rückbildung des Betains hydrolysiert. Das Bromid ist isomer mit dem sauren Pyridinsalz der Brom-maleinsäure, HOOC.CBr:CH.COOH, NC_5H_5, welches auf Zusatz von Pyridin zur ätherischen Lösung der Brommaleinsäure als krystallinischer, weißer Niederschlag ausfällt.

Aus dem Acrylsäure-α-pyridiniumbromid läßt sich durch Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit feuchtem Silberoxyd eine Lösung des zugehörigen Betains, $\begin{array}{l} C_5H_5N-C:CH_2 \\ O-CO \end{array}$, darstellen; sie reagiert völlig neutral; säuert man sie mit Salzsäure an, so entsteht das Pyridiniumchlorid, $\begin{array}{l} C_5H_5N-C:CH_2 \\ Cl \quad COOH \end{array}$, H_2O, welches farblose, durchsichtige Nadeln bildet, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Außer dem Chlorid und Bromid der Reihe sind noch das Chloroplatoat, das Chloroplateat und das Pikrat isoliert worden.

Besonders interessant ist das Verhalten der Salze gegen Alkali. Es entstehen gelbe bis orangefarbene Lösungen, die allmählich blutrot werden. Diese Farbenerscheinungen erinnern lebhaft an die eingehend von Zincke[1]) studierten Reaktionen der Dinitrophenylpyridiniumsalze. Wahrscheinlich wird auch in unserem Falle eine Aufspaltung des Pyridinrings stattfinden.

Experimenteller Teil.

1. Dibrom-bernsteinsaures Pyridin[2]).

Überschichtet man Dibrombernsteinsäure mit überschüssigem Pyridin, so verwandelt sie sich in ein weißes Pulver. Läßt man nun die Masse zur Vollendung der Reaktion noch etwa 2 Tage lang in einem verschlossenen Ge-

[1]) S. z. B. Zincke und Weispfenning, Journ. f. prakt. Chem. [2] 82, 1; Zincke, Journ. f. prakt. Chem [2] 82, 17.

[2]) Das anomale Pyridinsalz ist von Frl. Birenzweig dargestellt worden; die Titrationen der Arbeit rühren ebenfalls von ihr her.

faß stehen, preßt sie dann schnell auf Ton ab und analysiert sie sofort, so erhält man Analysendaten, die auf die Formel HOOC.CHBr.CHBr.COOH, $3C_5H_5N$ eines anomalen Pyridin-Salzes stimmen.

Analyse[1]): 0.2087 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 8 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge. — 0.1842 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 7 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Ber. Säure 53.80. Gef. Säure 52.92, 52.44.

Über Schwefelsäure verliert das Tripyridinsalz schnell an Gewicht und geht dabei in das Monopyridin-Salz über, ein weißes Pulver, welches bei ca. 137° unter Zersetzung schmilzt; beim Verreiben mit Salzsäure entsteht stickstofffreie Dibrombernsteinsäure.

Analyse des Monopyridin-Salzes, HOOC.CHBr.CHBr.COOH, C_5H_5N.

0.3305 g Sbst.: 12.4 ccm N (22.5°, 714 mm). — 0.1089 g Sbst.: 0.1135 g AgBr.

Ber. Br 45.07, N 3.95.
Gef. » 44.35, » 4.08.

1.014 g Dibrombernsteinsäure, mit überschüssigem Pyridin behandelt und dann bis zur Gewichtskonstanz über Schwefelsäure gestellt, zeigten eine Gewichtszunahme von 0.292 g = 28.80%; für die Aufnahme von 1 Mol. Pyridin berechnen sich 28.62%.

Analyse der regenerierten Dibrom-bernsteinsäure:

0.2376 g Sbst.: 0.3233 g AgBr.

Ber. Br 57.96. Gef. Br 57.90.

In krystallisiertem Zustand erhält man das Monopyridinsalz beim Umkrystallisieren des Tripyridinsalzes oder des amorphen Monopyridinsalzes aus heißem Alkohol (a resp. b) oder aus wenig warmem Wasser (c). Ferner entsteht krystallisiertes Monopyridinsalz, wenn man zu einer Aufschlämmung von 2.5 g Dibrombernsteinsäure in Wasser 1.45 g Pyridin gibt, die filtrierte Lösung im Vakuumexsiccator eindunsten läßt und die ausgeschiedenen Krystalle aus lauwarmem Wasser unter Zusatz von etwas Pyridin umkrystallisiert (d).

Das Salz bildet farblose, durchsichtige Nadeln, die bei ca. 143° unter Gasentwicklung schmelzen; sie sind gut löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, lösen sich aber kaum in Benzol, Ligroin und Äther. Mit Kalilauge entsteht eine gelbe Lösung; kocht man dieselbe, so tritt starker Pyridin-Geruch auf. Mineralsäuren regenerieren aus dem Pyridinsalz die Dibrombernsteinsäure.

Substanzprobe a: 0.1018 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 5.7 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge. — 0.1328 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 7.45 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

---

[1]) Man kann die Pyridin- und Chinolinsalze organischer Säuren direkt mit Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator auf den Gehalt an Säure titrieren.

Substanzprobe b. 0.1274 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 7.15 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge.

Substanzprobe c. 0.1189 g Sbst.: 0.1254 g AgBr. — 0.1685 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 713 mm).

Substanzprobe d. 0.1356 g Sbst.: 0.1443 g AgBr. — 0.1560 g Sbst.: 0.1661 g AgBr. — 0.2102 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 720 mm). — 0.2518 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 718 mm).

	Ber.	Gef. a		b	c	d	
Säure	77.74,	77.27,	77.42,	77.45	—	—	—
Br	45.07,				44.88,	45.29,	45.31
N	3.95.				3.87,	3.96,	4.09.

2. Brom-maleinsaures Pyridin, HOOC.CH:CBr.COOH, C_5H_5N[1]).

Man löst Brommaleinsäure in Äther und gibt zur Lösung tropfenweise Pyridin. Es fällt dann ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der auf Ton an der Luft getrocknet wird. Das Salz ist isomer zu dem Maleinsäure-pyridiniumbromid; es ist spielend leicht löslich in Wasser, außerdem löst es sich in Alkohol. Die wäßrige Lösung bleibt, auch bei längerem Stehen, vollständig klar (siehe hierzu das Verhalten des isomeren Salzes); auf Zusatz von KOH tritt Gelbfärbung ein. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 94—100°.

0.1389 g Sbst. verbrauchten bei der Neutralisation 10.1 ccm $^n/_{10}$-KOH. 0.1375 » » » » » » 9.9 » $^n/_{10}$-KOH.

Ber. Säure 71.17. Gef. Säure 70.90, 70.30.

Auf analoge Weise wie brommaleinsaures Pyridin läßt sich auch brom-fumarsaures Pyridin darstellen; die Analysendaten stimmen in erster Annäherung auf ein saures Salz der Formel HOOC.CH:CBr.COOH, Py.

3. Brom-maleinsaures Chinolin, HOOC.CH:CBr.COOH, C_9H_7N.

Man erhitzt in einem offenen Schälchen 2.5 g Dibrombernsteinsäure einige Stunden lang mit 3 ccm Chinolin. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, läßt man die braun gewordene Masse erkalten und preßt sie auf Ton ab. Es hinterbleibt ein braunes Pulver, welches mehrfach aus kaltem oder warmem Wasser, mit oder ohne Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird.

Das Chinolinsalz bildet farblose Nadeln, die bei 114—115° unter Gasentwicklung zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen. Es ist gut löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer löslich in Benzol. Versetzt man die Substanz mit Kalilauge oder wäßrigem Ammoniak, so scheiden sich sofort in reichlicher Menge Chinolin-Tropfen ab; es tritt keine Gelbfärbung mit Kalilauge auf.

0.1083 g Sbst.: 0.0628 g AgBr. — 0.2037 g Sbst.: 0.1197 g AgBr. — 0.1926 g Sbst.: 7.40 ccm N (22°, 724 mm). — 0.1514 g Sbst.: 6.5 ccm N

[1]) Dargestellt von Frl. Birencweig.

(21°, 783 mm). — 0.4985 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 30.65 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH. — 0.1763 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 10.95 ccm $^{n}/_{10}$-KOH.

Ber. Br 24.69, N 4.33 Säure 60.18.
Gef. » 24.68, 25.01, » 4.24, 4.81, » 59.95, 60.55.

Die Doppelanalysen beziehen sich auf verschiedene Substanzproben.

Zur Isolierung der dem Chinolinsalz zugrunde liegenden Brommaleinsäure versetzt man die wäßrige Lösung des Salzes mit Ammoniak, äthert aus, säuert die wäßrige Schicht an und äthert wieder aus. Dann läßt man den Äther verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Wasser über Schwefelsäure um. Man erhält farblose Nädelchen vom Schmp. 128—129°, die im Gemenge mit Brommaleinsäure keine Schmelzpunktsdepression zeigen. Der Bromgehalt der Nädelchen stimmt gut auf Brom-maleinsäure.

0.1099 g Sbst.: 0.1057 g AgBr.

Ber. Br 41.03. Gef. Br 40.93.

4 Maleinsäure-pyridiniumbetain, $C_5H_5N{<}\begin{matrix}C:CH.COOH\\ \\ O\end{matrix}{>}CO$.

Man übergießt in einem Reagensglas 2.5 g Dibrombernsteinsäure mit 3—4 ccm reinem Pyridin[1]) und erhitzt das Gemenge ca. 1 Stunde lang im Wasserbade auf 60—70°. Unter starker Kohlensäure-Entwicklung entsteht eine rotbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten zum Teil krystallinisch erstarrt. Preßt man nun die erkaltete Masse auf Ton ab, so hinterbleibt ein blaßrotes bis braunes Pulver, welches in der Hauptsache aus einem Gemenge von Maleinsäure-pyridiniumbetain und Acrylsäure-α-pyridiniumbromid besteht.

Die Trennung der beiden Körper gelingt leicht auf Grund der Tatsache, daß das Betain im Gegensatz zum Bromid in Wasser schwer löslich ist. Verreibt man also das Gemisch mit wenig Wasser und saugt scharf ab, so erhält man einen Rückstand, der im wesentlichen aus dem Betain besteht, während sich das Bromid in der wäßrigen Lösung befindet[2]).

Zur Reinigung des rohen Betains kann man folgendermaßen verfahren: Man schlämmt das Produkt in wenig Wasser auf, gibt soviel Salzsäure hinzu, daß sich bis auf geringe Verunreinigungen alles löst, filtriert und versetzt das Filtrat mit einem Überschuß an Pyridin. Es scheidet sich dann das Betain als halogenfreies, weißes, krystallinisches Pulver ab. Die Ausbeute beträgt 0.5 g aus 5 g Dibrombernsteinsäure. Löst man das so gereinigte Betain in viel verdünnter

[1]) Gewöhnliches, käufliches Pyridin gibt kein luftbeständiges, festes Einwirkungsprodukt.

[2]) Die Isolierung des Bromids siehe unter 7.

Salzsäure, gibt überschüssiges Pyridin hinzu und läßt die Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so erhält man den Körper in Form kleiner, farbloser Nadeln.

Schneller gewinnt man reines Betain, wenn man das Rohprodukt aus heißem Wasser bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheiden sich schöne, farblose, prismatische Nadeln ab.

Das Betain besitzt keinen Schmelzpunkt; bei ca. 195° färbt es sich hellbraun, bei ca. 215° ist die Farbe schon ganz dunkelbraun, also die Substanz weitgehend zersetzt.

Der Körper ist gut löslich in heißem Wasser; er löst sich spielend in wäßrigen Mineralsäuren, ist aber fast unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin und Aceton. In wäßriger Soda löst er sich leicht unter Kohlensäure-Entwicklung. Die Lösung in Kalilauge ist grünstichig gelb gefärbt; kocht man dieselbe, so geht die Farbe in orangerot über, gleichzeitig tritt schwacher Pyridin-Geruch auf.

Man kann das Betain mit wäßrigen Mineralsäuren erwärmen, ohne daß Zersetzung erfolgt; dampft man z. B. die Lösung des Betains in wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein und versetzt den Rückstand, der aus dem Hydrochlorid des Betains besteht, mit etwas Wasser, so bildet sich durch Hydrolyse ein weißer Niederschlag von unverändertem Betain.

Analyse. a) des mit Pyridin umgefällten Produkts.
0.1614 g Sbst.: 0.3293 g CO_2, 0.0569 g H_2O.

b) des aus heißem Wasser umkrystallisierten Produkts.
0.1125 g Sbst.: 0.2321 g CO_2, 0.0434 g H_2O. — 0.1325 g Sbst.: 0.2734 g CO_2, 0.0467 g H_2O. — 0.1075 g Sbst.: 0.2210 g CO_2, — 0.1134 g Sbst.: 0.0407 g H_2O. — 0.1729 g Sbst.: 11.0 ccm N (22°, 730 mm). — 0.0972 g Sbst.: 6.1 ccm N (18°, 714 mm).

$C_9H_7NO_4$.
Ber. C 55.96, H 3.63,
Gef. » a) 55.64, b) 56.27, 56.28, 56.07, » a) 3.94, b) 4.32, 3.94, 4.01.
Ber. N 7.25.
Gef. » b) 7.07, 6.92.

5. Maleinsäure-pyridiniumchlorid, $\overset{C_5H_5N}{\underset{Cl}{}}\cdot\underset{COOH}{\overset{C:CH.COOH}{}}$.

Dampft man die Lösung des Maleinsäure-pyridiniumbetains in konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so hinterbleibt das Pyridiniumchlorid als weiße, krystallinische Masse.

Zur Darstellung des reinen Salzes stellt man die Lösung des Betains in wenig konzentrierter Salzsäure über Natronkalk. Das Chlorid krystallisiert dann allmählich in durchsichtigen, farblosen, kleinen Täfelchen aus. Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt und über Natronkalk getrocknet.

Das Chlorid zersetzt sich stark bei 150° unter Gasentwicklung; einige Grade vorher tritt Bräunung ein. Verreibt man das Salz mit etwas Wasser, so erfolgt Hydrolyse, und es scheidet sich halogenfreies Betain als weißes Pulver aus. In angesäuertem Wasser ist das Chlorid klar löslich.

0.0996 g Sbst.: 0.0617 g AgCl

Ber. Cl 15.47. Gef. Cl 15.32.

6. Maleinsäure-pyridiniumbromid, $\underset{Br}{C_5H_5N}\cdot\underset{COOH}{C}:CH.COOH$.

Eine Lösung von Maleinsäure-pyridiniumbetain in konzentrierter, wäßriger Bromwasserstoffsäure gibt beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen sirupösen Rückstand, in welchem als wesentlicher Bestandteil das Bromid der Reihe enthalten ist. In Wasser löst sich der Sirup primär klar auf; es erfolgt aber bald Hydrolyse, indem sich unverändertes Ausgangsmaterial abscheidet. Erhitzt man das Bromid im Trockenschrank auf ca. 110°, so verliert es Kohlendioxyd und geht in Acrylsäure-α-pyridiniumbromid über.

In krystallisierter Form erhält man das Bromid, wenn man in konzentrierte Bromwasserstoffsäure solange in kleinen Portionen pulverisiertes Betain einträgt, bis sich ein weißes, krystallinisches Pulver absetzt; man trocknet es auf Ton über Natronkalk (Methode a).

Außerdem entsteht krystallisiertes Bromid, wenn man die Lösung des Betains in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure neben Natronkalk stellt. Nach wenigen Stunden scheidet sich das Salz in großen, farblosen, prismatischen Krystallen ab, die wiederum auf Ton über Natronkalk getrocknet werden (Methode b).

Das krystallisierte Bromid zerfließt an der Luft allmählich. In Wasser löst es sich zunächst klar auf, bald aber erfolgt, wie bei dem sirupösen Bromid, Hydrolyse, indem sich ein weißer, pulvriger Niederschlag von Betain bildet. Bei ca. 170° zersetzt sich das Bromid im Schmelzpunktröhrchen unter Dunkelfärbung.

a) 0.1056 g Sbst.: 0.0721 g AgBr. — 0.0810 g Sbst.: 0.0551 g AgBr.
b) 0.1134 g Sbst.: 0.0784 g AgBr.

Ber. Br 29.20. Gef. Br a) 29.06, 28.95, b) 29.42.

7. Acrylsäure-α-pyridiniumbromid, $\begin{matrix} C_5H_5N & C:CH_2 \\ Br & COOH \end{matrix}$.

Das Salz läßt sich aus Dibrombernsteinsäure, Brommaleinsäure, Bromfumarsäure, α,β-Dibrompropionsäure und α-Bromacrylsäure durch Erwärmen mit Pyridin darstellen; ferner entsteht es durch Erhitzen von Maleinsäure-α-pyridiniumbromid.

a) Darstellung aus Dibrom-bernsteinsäure. Wie weiter oben angegeben worden ist, entsteht beim Erwärmen von Dibrombernsteinsäure mit Pyridin ein Gemenge von Maleinsäure-pyridiniumbetain und Acrylsäure-α-pyridiniumbromid, aus welchem sich das Bromid mit wenig Wasser herauslösen läßt. Kocht man nun die wäßrige Lösung mit Tierkohle, filtriert und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine fast farblose, krystallinische Masse, die nach dem Abpressen auf Ton aus heißem Eisessig umkrystallisiert wird. Die Ausbeute an reinem Bromid beträgt aus 2.5 g Dibrombernsteinsäure nur 0.3 g.

Das Bromid bildet sich ferner beim Erhitzen von saurem dibrombernsteinsaurem Pyridin im Trockenschrank auf ca. 100°. Die Aufarbeitung der Masse entspricht ganz der des Reaktionsprodukts von Brommaleinsäure mit Pyridin (s. unter b).

b) Darstellung aus Brom-maleinsäure und Brom-fumarsäure. Man versetzt 1 g Brommaleinsäure oder Bromfumarsäure mit 0.6 g reinem Pyridin und erhitzt das Gemenge $^1/_2$–1 Stunde lang im Trockenschrank auf 110°. Unter Kohlensäure-Entwicklung bildet sich eine braune Masse, welche nach dem Erkalten mit ganz wenig Bromwasserstoff verrieben und dann auf Ton abgepreßt wird. Ist der Rückstand nur schwach gefärbt, so wird er direkt aus heißem Eisessig umkrystallisiert; anderenfalls wird er zunächst in wäßriger Lösung mit Tierkohle gekocht, aus dem Filtrat durch Eindampfen auf dem Wasserbad wieder isoliert und dann erst in Eisessig gelöst.

c) Darstellung aus α,β-Dibrom-propionsäure[1]). Wie zahlreiche Versuche gezeigt haben, verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: Man löst 1 g pulverisierte α,β-Dibrompropionsäure in 0.8 g Pyridin und erwärmt die zunächst farblose Lösung ca. $^3/_4$ Stunden lang auf 110–120°. Unter Gasentwicklung bildet sich eine sirupöse, bräunlich gefärbte Masse, welche mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad erwärmt wird. Hierbei geht der größte Teil des Reaktionsproduktes in Lösung. Man filtriert ab, läßt das Filtrat erkalten, preßt die ausgeschiedenen Krystalle auf Ton ab und krystallisiert sie mehrfach aus heißem Eisessig um. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 0.4 g. Diese Darstellungsmethode gibt die besten Resultate.

d) Darstellung aus α-Brom-acrylsäure[2]). Man löst 1 g Bromacrylsäure in $^1/_2$ g Pyridin und erhitzt die Lösung vorsichtig ca. $^1/_2$ Stunde

[1]) Die Darstellungsmethoden c) und d) sind von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Schacht, ausgearbeitet worden; ebenso rühren die bezüglichen Analysen von ihm her. Pfeiffer.

[2]) Die Darstellung der α-Bromacrylsäure erfolgte nach Wagner und Tollens (Ann. d. Chem. **171**, 341 [1874]).

lang im Trockenschrank auf 100—120°, das Reaktionsprodukt arbeitet man nach den Angaben unter c) auf.

c) Darstellung aus Maleinsäure-pyridiniumbetain. Man dampft eine Lösung des Betains in wenig konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad zur Trockne ein und erhitzt den sirupösen Rückstand ca. 5 Stunden lang im Trockenschrank auf etwa 110°. Sobald die Kohlensäure-Entwicklung beendet ist, löst man die braun gefärbte Masse in Wasser, kocht die Lösung mit Tierkohle, filtriert, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein und krystallisiert den Rückstand aus heißem Eisessig um.

Das Bromid bildet schöne, farblose Nadeln, die bei 216° unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Ligroin und Chloroform. Setzt man zur wäßrigen Lösung Silbernitrat hinzu, so fällt quantitativ Bromsilber aus, H_2PtCl_6 gibt einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst, beim Erkalten wieder auskrystallisiert, mit K_2PtCl_4 entsteht eine krystallinische, gelbe Fällung, die leichter löslich in Wasser ist als der H_2PtCl_6-Niederschlag; $K_2Cr_2O_7$ gibt eine gelbe Fällung, $AuCl_3$ in der angesäuerten Lösung einen blutroten, fein krystallinischen Niederschlag, KBr, KJ und $(NH_4)_2SO_4$ fallen nicht.

Schüttelt man die wäßrige Lösung des Bromids mit feuchtem Silberoxyd und filtriert, so entsteht ein neutrales, halogenfreies Filtrat, welches das Betain, $\begin{array}{l} C_5H_5N-C:CH_2 \\ \quad O-CO \end{array}$, enthält, es färbt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade rot; gibt man zur Lösung des Betains Bromwasserstoffsäure, so wird das Pyridiniumbromid wieder regeneriert.

In wäßriger Soda löst sich das Bromid sofort unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Mit Kalilauge gibt es eine gelbe bis orangefarbene Lösung, die sich bald blutrot färbt, hierbei bildet sich kein freies Pyridin, auch nicht beim Kochen der alkalischen Flüssigkeit. Erwärmt man das Bromid mit Anilin oder wäßrigem Ammoniak, so tritt ebenfalls Rotfärbung auf. Eine verdünnte wäßrige Lösung von Kaliumpermanganat wird durch das Bromid sofort entfärbt.

a) Substanz dargestellt aus Dibrom-bernsteinsäure.

0.1131 g Sbst.: 0.0934 g AgBr. — 0.1476 g Sbst.: 0.1196 g AgBr. — 0.1100 g Sbst.: 0.0892 g AgBr[1]). — 0.1215 g Sbst.: 0.0994 g AgBr[2]). —

[1]) Halogen im Einschmelzrohr bestimmt, sonst immer durch direkte Fällung mit Silbernitrat.

[2]) Diese Bromanalyse bezieht sich auf ein Produkt, welches durch Erhitzen von saurem dibrombernsteinsaurem Pyridin erhalten wurde.

0.1515 g Sbst.: 0.2316 g CO_2, 0.0519 H_2O. — 0.0994 g Sbst.: 0.1522 g CO_2, 0.0337 g H_2O. — 0.1079 g Sbst.: 0.1665 g CO_2. — 0.1911 g Sbst.: 0.0625 g H_2O. — 0.0935 g Sbst.: 5.1 ccm N (20.5°, 723 mm). — 0.1966 g Sbst.: 10.7 ccm N (19°, 722 mm). — 0.1065 g Sbst.: 6.0 ccm N (21°, 717 mm).

b) Substanz dargestellt aus Brom-maleinsäure.

0.2132 g Sbst.: 0.1723 g AgBr. — 0.0940 g Sbst.: 0.0780 g AgBr.

c) Substanz dargestellt aus Dibrom-propionsäure.

0.1014 g Sbst.: 0.0829 g AgBr.

d) Substanz dargestellt aus α-Brom-acrylsäure.

0.0969 g Sbst.: 0.0812 g AgBr.

e) Substanz dargestellt aus Maleinsäure-pyridiniumbetain.

0.0888 g Sbst.: 0.0727 g AgBr.

Ber. Br 34.78, N 6.09, C 41.74, H 3.50

Gef. Br a) 35.14, 34.48, 34.51[1]), 34.81[2]), b) 34.39, 35.31,
» » c) 34.79, d) 35.66, e) 34.84.
» N a) 6.03, 6.04, 6.17.
» C » 41.69, 41.76, 42.08.
» H » 3.83, 3.79, 3.66.

8. Acrylsäure-α-pyridiniumchlorid,

$$\begin{matrix} C_5H_5N & - & C:CH_2 \\ Cl & & COOH \end{matrix} \;.\; H_2O.$$

Man schüttelt eine wäßrige Lösung des Bromids der Reihe so lange mit einem Überschuß von feuchtem Silberoxyd, bis die bei Beginn der Reaktion milchig getrübte Flüssigkeit klar geworden ist. Dann filtriert man und säuert das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an. Nachdem man geringe Mengen von ausgefälltem Chlorsilber entfernt hat, dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad zur Trockne ein und krystallisiert den etwas gefärbten Rückstand aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um.

Das Chlorid bildet farblose, durchsichtige Nadeln, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Sie enthalten 1 Mol. Wasser, welches schon bei 80—90° abgegeben wird; auch über Phosphorpentoxyd verwittern die Krystalle allmählich. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, weniger gut löslich in Alkohol und Eisessig; in Äther und Ligroin löst es sich kaum. Seine wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat eine quantitative Fällung von Chlorsilber. Das Verhalten gegen Kalilauge entspricht dem des Bromids der Reihe.

---

[1]) und [2]) vergl. Fußnoten 1 und 2 auf vorhergehender Seite.

a) Lufttrockne Substanz (Monohydrat).

0.1289 g Sbst.: 0.0918 g AgCl. — 0.0706 g Sbst. verloren bei 110°: 0.0058 g H_2O. — 0.1735 g Sbst. verloren bei 80—90°: 0.0158 g H_2O.

Ber. Cl 17.44, H_2O 8.84.

Gef. » 17.61, » 8.22, 9.11.

b) Getrocknete Substanz (wasserfrei).

0.0640 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0196 g AgCl. — 0.1572 g Sbst. (bei 80—90° getrocknet): 0.1214 g AgCl.

Ber. Cl 19.14. Gef. Cl 19.16, 19.09.

9. Acrylsäure-α-pyridinium-chloroplatoat, $(C_8H_8NO_2)_2PtCl_4$, $4H_2O$.

Man löst das Bromid der Reihe in Wasser und gibt zur Lösung einen Überschuß von K_2PtCl_4. Es scheiden sich bald gelbe, kleine Nädelchen ab, die mit 50-prozentigem Alkohol gewaschen werden. Das Salz färbt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur allmählich rotbraun, bei 196° zersetzt es sich völlig unter Aufschäumen. Es ist gut löslich in Wasser.

0.1000 g Sbst.: 0.0280 g Pt. — 0.0991 g Sbst.: 0.0272 g Pt. — 0.0830 g Sbst.: 0.0228 g Pt.

Ber. Pt 27.50. Gef. Pt 28.00, 27.45, 27.47.

10. Acrylsäure-α-pyridinium-chloroplatinat, $(C_8H_8NO_2)_2PtCl_6$, $4H_2O$.

Man löst das Bromid der Reihe in Wasser und gibt etwas Salzsäure und dann einen geringen Überschuß von H_2PtCl_6 hinzu. Es entsteht eine reichliche, orangegelbe, krystallinische Fällung, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Das Salz bildet orangefarbene, glänzende Blättchen, die 4 Mol. Wasser enthalten, von denen ca. 2 Mol. bei 110° abgegeben werden. Bei 200° zersetzt sich das Salz unter Aufschäumen; es ist gut löslich in heißem Wasser, kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

a) Lufttrockne Substanz (Tetrahydrat).

0.0965 g Sbst.: 0.0242 g Pt. — 0.1008 g Sbst.: 0.0254 g Pt. — 0.0479 g Sbst. verloren bei 110°: 0.0023 g H_2O.

Ber. Pt 25.00, $2H_2O$ 4.62.

Gef. » 25.08, 25.20, » 4.80.

b) Getrocknete Substanz (Dihydrat).

0.1036 g Sbst.: 0.0274 g Pt. — 0.0800 g Sbst.: 3.00 ccm N (21°, 717 mm).

Ber. Pt 26.28, N 3.70.

Gef. » 26.45, » 4.11.

11. Acrylsäure-α-pyridinium-pikrat, $(C_8H_8NO_2)[O.C_6H_2(NO_2)_3]$.

Man versetzt eine Lösung des Bromids der Reihe in 50-prozentigem Alkohol mit einem Überschuß einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Es scheiden sich gelbgefärbte, radial angeordnete, lange Nadeln ab, die mit etwas Alkohol gewaschen werden. Das Salz schmilzt bei ca. 158° unter Zer-

setzung. Es ist gut löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol.

0.0700 g Sbst.: 9.50 ccm N (22°, 729 mm). — 0.1612 g Sbst.: 21.45 ccm N (22°, 735 mm).

Ber. N 14.74. Gef. N 15.06, 14.89.

Zürich. Chemisches Universitätslaboratorium, im August 1910.

464. Fritz Reitzenstein und Wilhelm Breuning: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf Pyridin, Bemerkung zur Arbeit: Über einige Reaktionen des Trischwefligsäureesters des α, γ, α'-Trioxy-piperidins von Jul. Schenkel.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Bereits in ihrer ersten Abhandung vermuteten Bucherer und Schenkel[1]) richtig, daß bei der Aufspaltung des Pyridin-Schwefligsäureesters mit Alkali neben Ammoniak das Auftreten einer fünfgliedrigen Kohlenstoffkette zu erwarten sei, die mit dem Zinckeschen Glutaconaldehyd, HO.CH:CH:CH:CH.CHO, identisch sein sollte. Der Beweis für diese Anschauung wurde damals nicht erbracht. Inzwischen ist es Jul. Schenkel[2]) gelungen, aus dem hypothetischen Aldehyd das Zinckesche Dianilid zu isolieren. Hierzu erlauben wir uns zu bemerken, daß wir vor ca. 2 Jahren aus dem Pyridin-Schwefligsäureester durch geeignete Behandlung das Zinckesche Di-*p*-toluidid isolierten und identifizierten.

Die Einzelheiten sind in der Dissertation von Wilhelm Breuning, II. »Über die Aufspaltung des Pyridins«, Würzburg, 13. Mai 1909, S. 58, 79, niedergelegt.

Wir lassen hier die Angaben aus der Dissertation von Breuning (S. 79) folgen:

»Pyridin wurde mit Natriumbisulfit nach der Angabe von Bucherer und Schenkel 24 Stunden gekocht. In kleine Portionen des entstandenen labilen Esters wurde nun überschüssige Natronlauge gegeben. Dadurch schied sich ein hellgelbes Öl aus. Man ließ ungefähr 5 Minuten die Reaktionsmasse stehen und gab dann einen Überschuß einer alkoholischen Lösung von *p*-Toluidin hinzu. Es bildeten sich zwei Schichten. Das Gemenge erhitzte man nun kurze Zeit in einem Becherglas unter stetigem Umschütteln auf dem Wasserbad, bis

[1]) Diese Berichte **41**, 1351 [1908]. [2]) Diese Berichte **43**, 2598 [1910].

die auftretende Ammoniak-Entwicklung nachließ und die Flüssigkeit sich rötlichgelb gefärbt hatte. Nach dem Abkühlen versetzte man mit einer reichlichen Menge kalter, verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich ein in roten Nadeln krystallisierender Körper ausschied, der durch *p*-Toluidin noch verunreinigt war. Um ihn dem Einfluß der allmählich frei werdenden schwefligen Säure zu entziehen, filtrierte man möglichst rasch ab und spülte mit Wasser aus. Der getrocknete Niederschlag wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch Eingießen dieser Lösung in kaltes Wasser wieder gefällt, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisiert in roten, spitzen Nadeln vom Schmp. 138—139°. Sie erwies sich auch bezüglich ihrer Löslichkeit, des Absorptionsspektrums und ihres sonstigen Verhaltens vollständig identisch mit einem aus Dinitrophenyl-pyridinchlorid bereiteten *p*-Ditoluidid von Zincke.

Spektroskopische Untersuchung:

Zinckesches schwefelsaures Ditoluidid, gewonnen aus Dinitrophenyl-pyridinchlorid und aus Pyridin-schwefligsäureester $\lambda = 492.74$. (Die Messung wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen.)«

465. James F. Norris, Ruth Thomas und B. Marion Brown: Über die Einwirkung von Metallen auf Ketonchloride der aromatischen Reihe und über die Eigenschaften von Verbindungen des Typus $R_2CCl—CClR_2$ [1])

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Die vor kurzem erfolgte Veröffentlichung einer Mitteilung von Schmidlin und Escher[2]) über *symm.* Dichlor-tetraphenyl-äthan läßt es uns ratsam erscheinen, schon jetzt über Studien zu berichten, an deren Vollendung in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium gearbeitet worden ist. Im Laufe dieser Untersuchungen, deren Thema die Einwirkung der Metalle auf Ketonchloride bildete, wurde auch eine Reihe von neuen Substitutionsprodukten des

[1]) Die Verfasser erkennen dankbar an, daß sie bei ihrer Untersuchung durch Mittel aus der Warren Stiftung der American Academy of Arts and Sciences unterstützt worden sind. — Ein Auszug aus vorliegender Abhandlung wurde im Dezember 1909 in Boston während einer Sitzung der American Chemical Society verlesen.

[2]) Diese Berichte 43, 1153 [1910].

Äthans aufgefunden; die Veröffentlichung der Resultate verzögerte sich jedoch, da gleichzeitig die Ergebnisse einer Untersuchung über diese Substitutionsprodukte, die sich ungewöhnlich interessant erwiesen, publiziert werden sollten.

Das ursprungliche Ziel der Untersuchung war, den Einfluß aufzuklären, den die Natur der Radikale in den Verbindungen vom Typus R_2CCl_2 auf die Reaktionsfähigkeit ihrer Halogenatome gegenüber Metallen, Wasser und Metalloxyden ausübt. Qualitative Resultate sind mit Hilfe einer ganzen Zahl von Ketonchloriden erhalten worden, quantitativ wurde die Reaktion jedoch nur an der Hand einiger typischer Verbindungen verfolgt. Hierbei stellte sich als allgemeines Ergebnis heraus, daß, wenn die substituierenden Radikale positiv oder auch stark negativ sind, die Halogenatome in den Ketonchloriden mit Metallen und gewissen Metalloxyden nur schwer zur Umsetzung zu bringen sind. Geht man jedoch vom positiven Endpunkt der Reihe allmählich zum negativen über, so nimmt die Reaktionsfähigkeit der Halogenatome zunächst zu, bis man zu Ketonchloriden kommt, die bei der Behandlung mit Metallen oder Metalloxyden, z. B. Zinkoxyd, leicht Halogen abgeben. Steigert sich dann jenseits von diesem Punkt der negative Charakter der Substituenten noch weiter, so wird die Stabilität der Verbindungen wieder großer. Ein Beispiel hierfur bietet das Verhalten des Quecksilbers gegen Benzophenon-, 4.4'- und 2.4'-Dichlor-, sowie 2.5.2'.5'-Tetrachlor-benzophenonchlorid. Die negative Natur der aromatischen Radikale nimmt Schritt fur Schritt zu, wenn man die Halogenatome in die angegebenen Stellungen einführt. Unter bestimmten Bedingungen spaltet das Quecksilber nur ein Halogenatom aus je einem Molekul des Benzophenonchlorids heraus, so daß sich Tetraphenyläthylendichlorid bildet. Unter den gleichen Bedingungen liefert das 4.4'-Dichlor-benzophenonchlorid ein Gemisch von Tetrachlor tetraphenyläthylendichlorid und Tetrachlor-tetraphenyläthylen; aus dem 2.4'-Dichlor-benzophenonchlorid entsteht ausschließlich Tetrachlor-tetraphenyläthylen, und das 2.5.2'.5'-Tetrachlor-benzophenonchlorid setzt sich mit dem Metall überhaupt nicht mehr um. Die letztgenannte Substanz reagiert auch nicht mit Zink, während Benzophenonchlorid auf dieses Metall schon bei Zimmertemperatur heftig einwirkt. Über die quantitative Untersuchung dieser Reaktion wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Die von uns isolierten neuen Substanzen finden sich weiter unten beschrieben.

Durch Einwirkung von Quecksilber auf gewisse aromatische Ketonchloride konnten wir, wie schon angedeutet, tetraarylierte Äthylendichloride vom Typus $R_2C(Cl).C(Cl)R_2$ darstellen. Diese Verbindungen sind auch aus dem Grunde von einigem Interesse, weil es Behr[1]) und anderen Forschern unmöglich gewesen ist, Brom an Tetraphenyl-äthylen anzulagern, welch letzteres sich demnach dem Halogen gegenüber wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhielt. Nachdem die Chlor-Additionsprodukte des Tetraphenyl-äthylens sich jedoch einmal als existenzfähig erwiesen hatten, wurden auch Versuche zur direkten Gewinnung dieser Stoffe aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen unternommen. Da wir gelegentlich einer anderen Untersuchung die Beobachtung gemacht hatten, daß Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, bei Gegenwart geringer Mengen Essigsäure ein brauchbares Reagens für die Anlagerung von Chlor an Doppelbindungen darstellt, so beschäftigten wir uns auch mit dem Verhalten des genannten Säurechlorids gegen Tetraphenyl-äthylen; hierbei gelang es uns dann unter bestimmten Bedingungen (vergl. den experimentellen Teil), das erwartete Dichlorid in reinem Zustande zu gewinnen. Die gleiche Verbindung ließ sich später auch direkt durch Anlagern von Chlor an den ungesättigten Kohlenwasserstoff erhalten. Charakteristisch für sie ist ihre Fähigkeit, sich mit Kohlenstofftetrachlorid und Chloroform zu gut krystallisierenden Additionsprodukten zu vereinigen. Von diesen gibt die Chloroform-Verbindung das aufgenommene Lösungsmittel schon beim Liegen an der Luft wieder ab; von dieser Eigentümlichkeit läßt sich bei der Darstellung von reinem Tetraphenyl-äthylendichlorid vorteilhafter Gebrauch machen.

Die auffallende Tatsache, daß das an und für sich unbeständige Tetraphenyl-äthylendichlorid mit Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid, ferner auch mit Sulfurylchlorid mehr oder weniger stabile Additionsprodukte liefert, soll noch eingehender verfolgt werden.

Schmidlin und Escher haben das Verhalten des Tetraphenyläthylendichlorids beim Erhitzen näher untersucht, da sie beobachteten, daß die Substanz unter Gasentwicklung schmilzt. Wir haben uns mit dieser Reaktion ebenfalls beschäftigt, sind aber hierbei zu etwas anderen Resultaten gelangt als sie. Wie wir fanden, variieren die Produkte je nach der zu ihrer Gewinnung benutzten Zersetzungstemperatur. Wird das Tetraphenyl-äthylendichlorid langsam auf etwa 180° erwärmt und bei dieser Temperatur bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhalten, so bildet sich als Hauptprodukt 4-Chlortetraphenyläthylen, das durch die Analyse und durch seine Oxy-

[1]) Diese Berichte 3, 752 [1870].

dierbarkeit zu 4-Chlor-benzophenon identifiziert werden konnte. Außerdem wurde das 4-Chlor-tetraphenyläthylen dann noch synthetisch auf einem Wege gewonnen, der hinsichtlich der angenommenen Konstitutionsformel keinen Zweifel läßt, nämlich durch Erhitzen von 4-Chlor-benzophenonchlorid mit Diphenyl-methan. Wird die Temperatur beim Erhitzen des Tetraphenyl-äthylendichlorids höher gesteigert, so bildet sich ein schwer trennbares Gemisch von Tetraphenyläthylen mit 4-Chlor-tetraphenyläthylen. Als das Additionsprodukt des Tetraphenyl-äthylendichlorids mit Kohlenstofftetrachlorid erhitzt wurde, ließen sich lediglich Tetraphenyl-äthylen und CCl_4 nachweisen.

Gleich nachdem wir das Tetraphenyl-athylendichlorid zum ersten Mal erhalten hatten, unternahmen wir den Versuch, die beiden Halogenatome durch Phenylgruppen zu ersetzen und auf diesem Wege zum Hexaphenyl-äthan zu kommen, dessen eingehendere Untersuchung fur die definitive Aufklärung der Struktur des »Triphenylmethyls« von größter Bedeutung sein mußte. Auch Schmidlin und Escher haben uber Bemuhungen, diese Reaktion zu realisieren, berichtet; unsere Resultate stimmen zum Teil mit den ihrigen überein, nur erhielten wir bei der Umsetzung des Tetraphenyl-äthylendichlorids mit Phenylmagnesiumbromid einen interessanten Kohlenwasserstoff, der von den beiden genannten Autoren nicht erwähnt wird. Schmidlin und Escher geben an, daß die Arylmagnesiumverbindung aus dem Tetraphenyl-äthylendichlorid Halogen herausnimmt, erwähnen aber als einziges Produkt der Reaktion nur das Tetraphenyl-äthylen. Unsere Versuche fuhrten zu der Erkenntnis, daß gleichzeitig auch 4-Phenyl-tetraphenyläthylen entsteht, dessen Abtrennung von dem anderen Kohlenwasserstoff allerdings nicht leicht gelingt. Da Schmidlin und Escher nun ihre Versuche mit sehr kleinen Mengen Dichlorid durchgefuhrt haben, wird es ohne weiteres verständlich, daß das weit leichter lösliche zweite Produkt ihrer Aufmerksamkeit entgangen ist. Die angenommene Strukturformel unseres neuen Kohlenwasserstoffes haben wir durch die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, ferner auch durch die Oxydation sichergestellt, die 4-Phenyl-benzophenon ergab. Schließlich gelang dann auch die Synthese des 4-Phenyl-tetraphenyläthylens durch Erhitzen von 4-Phenyl-benzophenonchlorid mit Diphenylmethan. Die Entstehung unseres Kohlenwasserstoffes bei der oben erwähnten Grignardschen Reaktion stellt einen anomalen Fall dar und erscheint deshalb besonders interessant, weil hier das **Phenylmagnesiumbromid die Einführung der Phenylgruppe in einen Ring bewirkt**, der kein Halogenatom enthält. Einen ähnlichen Verlauf scheint die Umsetzung übrigens auch bei der An-

wendung von Methylmagnesiumjodid zu nehmen. Wir wollen uns mit diesen unerwarteten Umsetzungen noch weiter beschäftigen und auch die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesiumhaloiden auf Verbindungen mit leicht ersetzbaren Chloratomen noch genauer verfolgen, da auf Reaktionen solcher Art durch die von uns beim Tetraphenyl-äthylendichlorid gewonnenen Resultate jetzt ein neues Licht geworfen worden ist.

Wir haben uns dann der Einwirkung von Metallen auf das Benzophenonbromid zugewandt, weil wir hofften, auf diesem Wege das Tetraphenyl-äthylendibromid zu gewinnen. In diesem Fall war jedoch Tetraphenyl-äthylen das einzige isolierbare Reaktionsprodukt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der schon erwähnten Angabe Behrs, daß eine Anlagerung von Brom an das Tetraphenyl-äthylen nicht gelingt. Es ergibt sich hieraus die bemerkenswerte Tatsache, daß sich zwar Chlor, nicht aber Brom an die Doppelbindung des Tetraphenyl-äthylens anlagern läßt.

Ferner haben wir den Versuch unternommen, die Halogenatome im Tetraphenyl-äthylendichlorid in der Weise durch Phenyle zu ersetzen, daß wir die Verbindung mit Brombenzol und Natrium erhitzten. Das Metall nahm auch die Halogenatome des Dichlorids heraus, aber es entstand wiederum nur Tetraphenyläthylen.

Hinsichtlich der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf ein Gemisch von Tetraphenyl-äthylendichlorid und Benzol stimmen unsere Resultate mit den Angaben von Schmidlin und Escher überein: auch wir fanden, daß das Benzol an der Umsetzung nicht teilnimmt, und daß die Wasserstoffatome, die mit dem Halogen als Chlorwasserstoff austreten, den Phenylgruppen des Tetraphenyläthylendichlorids entnommen werden. Behufs Entscheidung der Frage, ob diese Wasserstoffatome in *para*- oder in *ortho*-Stellung zu den Äthan-Kohlenstoffatomen herausgenommen werden, ließen wir das Aluminiumchlorid auf 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid reagieren. Die Umsetzung verlief analog wie beim Tetraphenyläthylendichlorid; dies weist darauf hin, daß die *para*-Wasserstoffatome an der Reaktion unbeteiligt sind. Wir erhielten als Reaktionsprodukte 9.10-Diphenyl-phenanthren und ein Tetrachlor-Substitutionsprodukt desselben.

Da eine sehr wichtige experimentelle Aufgabe, nämlich die Darstellung des Triphenylmethyls aus einem Äthan-Derivat bisher noch nicht gelöst worden ist, so beschäftigten wir uns auch mit den Bildungsweisen und gewissen Umsetzungen des Triphenylmethyls und Pentaphenyl-äthans, wobei es uns

unter anderem darauf ankam, festzustellen, wie weit sich diese beiden Kohlenwasserstoffe in ihren Umsetzungen analog verhalten. Bekanntlich läßt sich das Triphenylmethyl durch Einwirkung von Zink auf Triphenyl-methylchlorid gewinnen; es erschien uns deshalb von Interesse, zu ermitteln, ob das Pentaphenyl-äthan in entsprechender Weise durch Einwirkung des gleichen Metalles auf ein Gemisch von Triphenyl-methylchlorid und Diphenyl-brom-methan erhältlich ist. Als wir nun die beiden Verbindungen in einer Essigester-Lösung mit Zink schüttelten, trat auch sogleich die erwartete Reaktion ein, die Ausbeute an Pentaphenyl-äthan war aber gering. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich nur in der Unbeständigkeit des Pentaphenyl-äthans zu suchen, das, wie bereits bekannt, gegen Sauerstoff bei auch nur wenig erhöhter Temperatur empfindlich ist und hierin dem »Triphenylmethyl« bezw. dem hypothetischen Hexaphenyl-äthan gleicht: in beiden Fällen wird die Kohlenstoff-Bindung zwischen den Äthan-Kohlenstoffatomen auseinander gerissen, und man erhält Triphenylmethyl-peroxyd.

Um die hier zutage tretende Analogie noch weiter verfolgen zu können, haben wir das Verhalten beider Kohlenwasserstoffe gegen Sulfurylchlorid untersucht, von welchem wir schon weiter oben erwähnten, daß es ein sehr geeignetes Hilfsmittel zur Anlagerung von Chlor an Doppelbindungen darstellt. Als wir das Triphenylmethyl, das sich gegen Sauerstoff ja wie eine ungesättigte Verbindung verhält, in warmem Sulfurylchlorid aufnahmen und die Lösung dann eindunsten ließen, erhielten wir Triphenyl-methylchlorid. Dieselbe Substanz gewannen wir bei gleicher Behandlung auch aus dem Pentaphenyläthan; gleichzeitig bildete sich ein Öl, das Diphenyl-chlor-methan zu sein scheint. Wir brachten dann auch das Tetraphenyl-äthan mit Sulfurylchlorid zusammen, um zu prüfen, ob in diesem Fall die Bindung zwischen den Äthan-Kohlenstoffatomen ebenfalls gesprengt werden würde. Unter analogen Reaktionsbedingungen trat hier jedoch überhaupt keine Umsetzung ein — eine Erfahrung, die mit der Tatsache im Einklang steht, daß Tetraphenyl-äthan auch gegen Sauerstoff beständig ist.

Im Zusammenhang mit diesen Versuchen sei noch darauf hingewiesen, daß Sulfurylchlorid auch sehr dazu geeignet ist, in manchen Verbindungen die Hydroxylgruppe gegen Chlor auszutauschen. So geht Triphenyl-carbinol leicht in Triphenylmethylchlorid über, wenn man es in warmem Schwefelsäurechlorid löst. Ähnlich wird Trinitro-triphenylcarbinol, dessen Hydroxyl sonst nur schwer gegen Chlor auszuwechseln ist, durch Erwärmen mit Sulfurylchlorid glatt in Trinitro-triphenylmethylchlorid verwandelt. Weitere Versuche in der eben angedeuteten Richtung behalten wir uns noch vor.

Im Verlauf unserer Arbeit haben wir die Darstellungsmethode für Benzophenon soweit vereinfacht, daß jetzt 300 g dieses Ketons in einer Operation innerhalb weniger Stunden gewonnen werden können. Ferner fanden wir ein neues Verfahren zur Bereitung von Tetraphenyl-äthylen auf, das auch die bequeme Herstellung größerer Mengen dieses Kohlenwasserstoffes gestattet und in der Kondensation von Benzophenonchlorid mit Diphenyl-methan besteht. Wie am Schluß näher dargelegt ist, gelingt auf analogem Wege auch die Gewinnung von Derivaten des Tetraphenyl-äthylens ohne irgendwelche Schwierigkeiten.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Metallen auf Ketonchloride.

Benzophenonchlorid.

In allen solchen Solvenzien, welche das Zinkchlorid leicht lösen, wirkt Zink auf das Benzophenonchlorid rasch ein; für unsere Zwecke erwies sich jedoch der Essigester als das geeignetste Lösungsmittel. Welches Produkt hierbei entsteht, hängt davon ab, ob der Ester Wasser enthält oder nicht. In wasserfreiem Äthylacetat gewinnt man Tetraphenyl-äthylen. Bei einem Versuch, bei welchem ein Gemisch von 5.3 g Zink, 4.5 g Benzophenonchlorid und 15 ccm trocknem Essigester über Nacht stehen gelassen wurde, erhielten wir 2 g dieses Kohlenwasserstoffs. Als aber ein ähnliches Gemisch, zu dem wir jedoch 0.3 ccm Wasser hinzugefügt hatten, dieselbe Zahl von Stunden stehen blieb, waren 3 g bei 178—179° schmelzendes α-Benzpinakolin entstanden. Die Bildung des letzteren ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Einwirkung des Wassers auf das Tetraphenyl-äthylendichlorid zurückzuführen, welches zweifellos das erste Produkt der Reaktion zwischen dem Ketonchlorid und dem Metall darstellt. Als das Zink durch Silber ersetzt wurde, stellte wiederum der Kohlenwasserstoff das Hauptprodukt der Umsetzung dar.

Zu anderen Ergebnissen kamen wir bei der Einwirkung von Quecksilber auf Benzophenonchlorid. Das Hauptprodukt war, auch wenn das Ketonchlorid mit dem Metall mehrere Tage erhitzt wurde, Tetraphenyl-äthylendichlorid.

Versuch 1. 58 g $(C_6H_5)_2CCl_2$, 200 g Hg und 50 ccm CS_2 wurden auf dem Wasserbad 96 Stdn. im Sieden erhalten. Aus der Lösung ließen sich dann 22 g $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$ isolieren; beim 3-tägigen Erhitzen des Rückstandes bildeten sich noch 9 g der gleichen Verbindung.

Versuch 2. 71 g $(C_6H_5)_2CCl_2$, 200 g Hg und 100 ccm CS_2 blieben unter gelegentlichem Umschütteln 2 Wochen stehen; Ausbeute: 21 g Tetra-

phenyl-äthylendichlorid, zu welchem nach 2-tägigem Erhitzen des Rückstandes noch 10 g desselben Chlorids hinzukamen.

Versuch 3. 5 g $(C_6H_5)_2CBr_2$, 11 g Hg und 10 ccm CS_2 wurden 2 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt und blieben dann über Nacht stehen. Das erhaltene Produkt erwies sich als Tetraphenyl-äthylen. Bei einem anderen Versuch, bei welchem ein ähnliches Gemisch nur 1 Std. in Berührung mit dem Metall blieb, ergab sich ein Gemenge von Tetraphenyl-äthylen mit unverändertem Benzophenonbromid. Zink wirkt heftig auf das Bromid ein und nimmt alles Halogen heraus.

Das Verhalten des Benzophenonchlorids und -bromids gegen Magnesium wurde ebenfalls untersucht. In einer Lösung in trocknem, etwas Jod enthaltendem Äther, die zwei Tage hindurch gekocht worden war, trat jedoch keine Umsetzung ein.

Bemerkenswert erscheint, daß solch reaktionsfähiges Metall wie das Magnesium mit dem Benzophenonchlorid nicht reagiert, während Quecksilber so leicht einwirkt. Versuche mit anderen Ketonchloriden, z. B. 4-Nitro-benzophenonchlorid, gaben jedoch ebenfalls negative Resultate. Benzophenonbromid setzt sich in Äther zwar mit Magnesium um, doch haben wir die entstehenden Produkte nicht untersucht.

Halogenderivate des Benzophenonchlorids.

Versuch 1. Eine Lösung von 15 g 4.4'-Dichlor-benzophenon in 20 ccm trocknem Essigester wurde mit 5 g granuliertem Zink 2 Tage geschüttelt. Das Produkt wurde abfiltriert und mit heißem Äthylacetat extrahiert. Die Lösung wurde behufs Entfernung des Zinkchlorids mit Wasser ausgeschüttelt und dann zur Krystallisation eingedampft. Das so erhaltene Produkt schmolz bei 201—209° und nach wiederholtem Umlösen aus Aceton bei 216—217°; es erwies sich als 4.4'.4'.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylen.

$C_{26}H_{16}Cl_4$. Ber. Cl 30.20. Gef. Cl 29.94, 30.71.

Versuch 2. Eine Lösung von 10 g 4.4'.Dichlor-benzophenonchlorid in 20 ccm trocknem Äthylacetat blieb mit 50 g Quecksilber 2 Tage lang in Berührung, während welcher Zeit es 8 Stdn. auf der Maschine geschüttelt wurde. Das Produkt wog 6.5 g und verflüssigte sich bei 189—194°; nach mehrfachem Umkrystallisieren aus 1 Tl. CS_2 + 3 Tln. Essigester lag der Schmelzpunkt bei 190—191°. Die Analyse:

$C_{26}H_{16}Cl_6$. Ber. Cl 39.37. Gef. Cl. 39.74,

zeigte, daß es sich um das 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyl-äthylendichlorid handelte.

Die Umsetzung der Metalle mit dem 2-Chlor- und 2.4'-Dichlor-benzophenonchlorid scheint nicht so einfach wie bei solchen Benzo-

phenonchlorid-Derivaten zu verlaufen, deren Substituenten ausschließlich in *para*-Stellung stehen. Aus beiden eben genannten Verbindungen nahm das Zink innerhalb weniger Tage soviel Chlor heraus, als dem mit den Methan-Kohlenstoffatomen verbundenen Halogen entsprach; die Produkte bestanden jedoch aus glasartigen Massen ohne bestimmten Schmelzpunkt, die sich nicht zum Krystallisieren bringen ließen. Beim 2-Chlor-benzophenonchlorid resultierte eine ähnliche Substanz auch, als das Zink durch Silber ersetzt wurde. Die Molekulargewichtsbestimmung führte zu der Zahl 670 — ein Beweis dafür, daß sich ein kompliziert zusammengesetztes Derivat gebildet hatte.

Die Umsetzung mit Quecksilber vollzog sich beim 2.4'-Dichlor-benzophenonchlorid nicht analog wie zwischen dem gleichen Metall und dem 4.4'-Derivat. Innerhalb von 9 Tagen nahm das Metall 82 % des mit dem Methan-Kohlenstoffatom verbundenen Chlors heraus, und das Produkt schien mit dem bei Anwendung von Zink gewonnenen identisch zu sein. — 2.5.2'.5'-Tetrachlor-benzophenonchlorid trat, als es in Lösung mehrere Tage hindurch mit Metallen erhitzt wurde, überhaupt nicht in Reaktion. — Auch die Umsetzung zwischen 4-Nitro-benzophenonchlorid mit Zink verlief anomal. Als Hauptprodukt trat ein zinkhaltiger Stoff auf, der von Wasser zersetzt wurde. Magnesium veränderte die Nitroverbindung überhaupt nicht; mit Silber schien der Reaktionsverlauf dagegen normal zu sein und sich ein Tetraphenyläthylen-Derivat zu bilden.

Die Versuche über die Einwirkung von Metallen auf Ketonchloride werden noch fortgesetzt.

Fluorenonchlorid.

Das Ausgangsmaterial wurde durch 30 Minuten langes Erhitzen von 5 g Fluorenon mit 6 g Phosphorpentachlorid auf 150° hergestellt. Das beim Abkühlen der Schmelze auskrystallisierende Produkt wurde auf porösem Ton abgepreßt und dann aus Petroläther oder Ligroin umgelöst. Die Ausbeute stellte sich auf 70 % der Theorie. Fluorenonchlorid krystallisiert in langen, strohgelben Nadeln vom Schmp. 101.5—102.5°.

$C_{13}H_8Cl_2$. Ber. Cl 30.17. Gef. Cl 30.12, 29.90.

Durch mehrstündiges Erwärmen mit Alkohol wurde das Chlorid in Fluorenon zurückverwandelt.

Versuch 1. 2.6 g Fluorenonchlorid wurden in 15 ccm trocknem Essigester gelöst und mit 5.4 g Zink erhitzt. Nach Verlauf von 3 Wochen waren 96 % des Chlors herausgespalten. Das Produkt stellte nach dem Auswaschen mit Wasser ein dunkelgefärbtes Pulver dar, das bei 260° noch nicht schmolz. Es enthielt kein Chlor und hinterließ beim Verglühen einen Rückstand von Zinkoxyd.

Versuch 2. Eine Lösung von 5.26 g Fluorenonchlorid in 25 ccm Essigester blieb mit 11.98 g Silber 4 Tage stehen. In dieser Zeit hatten sich 91 % seines Halogens mit dem Metall vereinigt, und es war ein äquivalenter Betrag an Bis-diphenylen-äthylen entstanden.

Versuch 3. Nachdem eine Lösung von 3.57 g Fluorenonchlorid in ca. 15 ccm trocknem Essigester mehrere Tage mit 51 g Quecksilber in Berührung geblieben war, hatten sich 50 % des Halogens abgespalten. Das Produkt erwies sich als Bis-diphenylen-äthylendichlorid, $(C_6H_4)_2CCl\cdot CCl(C_6H_4)_2$, krystallisierte aus Äthylacetat in farblosen Nadeln und schmolz bei 228—236° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu einer roten Flüssigkeit zusammen. Die gleiche Substanz ließ sich aus dem Bis-diphenylen-äthylen durch Erwärmen mit Sulfurylchlorid gewinnen, das eine Spur Essigsäure oder Acetanhydrid enthielt. Beim Erkalten schied sich dann das farblose Chlor-Additionsprodukt des, wie bekannt, roten ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus. Gleich dem Tetraphenyl-äthylendichlorid verliert auch die wasserstoffärmere Verbindung beim Behandeln mit Aluminiumchlorid Salzsäure; das Produkt dieser Reaktion haben wir jedoch nicht untersucht.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen vom Typus $(Ar)_2CCl.CCl(Ar)_2$.

A) mit Hilfe von Sulfurylchlorid.

Im Voraufgehenden ist beschrieben, wie sich einige Vertreter dieser Klasse von Verbindungen durch Einwirkung von Quecksilber auf Ketonchloride gewinnen lassen. Wie in der Einleitung bereits hervorgehoben wurde, hat sich dann bei Gelegenheit einer anderen Reihe von Versuchen herausgestellt, daß das Sulfurylchlorid unter bestimmten Bedingungen ein sehr geeignetes Hilfsmittel darstellt, wenn es darauf ankommt, Chlor an Doppelbindungen anzulagern. Bei den ersten Versuchen dieser Art wurde eine Probe Sulfurylchlorid verwendet, das aus der Fabrik von Kahlbaum stammte und die gewünschte Addition mit Leichtigkeit bewirkte. Bei späteren Versuchen, zu welchen eine andere Probe des Chlorids von derselben Firma benutzt wurde, trat jedoch keine Addition ein. Wir stellten uns dann das Sulfurylchlorid im hiesigen Laboratorium durch Zusammenbringen von Schwefeldioxyd mit Chlor bei Gegenwart kleiner Mengen Essigsäureanhydrid selbst her, und fanden, daß dieses Präparat wiederum leicht mit dem Tetraphenyl-äthylen reagierte. Die weitere Verfolgung des Gegenstandes führte uns schließlich zu der Erkenntnis, daß durch Zufügen geringer Quantitäten Essigsäure oder Essigsäureanhydrid zu dem »inaktiven« Chlorid die Reaktionsfähigkeit desselben hergestellt und die Anlagerung des Chlors an Doppelbindungen mit Hilfe eines in dieser Weise absichtlich verunreinigten Chlorids bewirkt werden konnte.

Wird das Tetraphenyl-äthylen in siedendem Sulfurylchlorid gelöst, so beginnt eine Gasentwicklung, und beim Abkühlen scheidet sich eine schön krystallisierte Substanz aus, die sich als ein Additionsprodukt von Tetraphenyl-äthylendichlorid mit

Sulfurylchlorid zu erkennen gab. Die Verbindung ist als solche nur wenig beständig, denn sie gibt schon beim Stehen an der Luft, ferner beim Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln Sulfurylchlorid ab. Wird sie z. B. in Aceton aufgenommen, so krystallisiert Tetraphenyl-äthylendichlorid aus. Mit Rücksicht auf die erwähnte Unbeständigkeit des Additionsproduktes war es auch schwierig, bei den Analysen oder der Bestimmung des Schmelzpunktes übereinstimmende Werte zu erzielen. Eine der von uns dargestellten Proben schmolz, nachdem sie mit sorgfältig getrocknetem Petroläther gewaschen worden war, bei 134—135° unter Zersetzung; bei Anwendung von anderen Solvenzien ergaben sich Produkte von niedrigerem Schmelzpunkt.

Für einen quantitativen Versuch wurden 3 g Tetraphenyl-äthylen verwendet; diese lieferten 4.6 g des Additionsproduktes, während die theoretische Ausbeute für eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2, SO_2Cl_2$ sich zu 4.8 g berechnet. Mehrere Schwefel- und Chlor-Bestimmungen sind ausgeführt worden, gaben aber, wegen der Schwierigkeit, die Substanz vollkommen rein zu erhalten, nicht sehr befriedigende Zahlen; immerhin ließen sie erkennen, daß die Verbindung die ihr soeben zugeschriebene Zusammensetzung hatte. Eine Probe der Substanz blieb im Vakuumexsiccator über Ätzkali eine Woche stehen, der Gewichtsverlust war dann konstant geworden und entsprach ebenfalls der obigen Formel. Der Hauptbetrag der Gewichtsverminderung trat bereits innerhalb der ersten 12 Stunden ein.

Mit Hilfe des Sulfurylchlorids konnte die Anlagerung von Chlor auch bei folgenden Verbindungen bewirkt werden: 4-Chlor-tetraphenyläthylen, 4.4'.4''.4''-Tetrachlor-tetraphenyläthylen, 4-Phenyl-tetraphenyläthylen und Bis-diphenylen-äthylen.

B) mit Hilfe von Chlor.

Leitet man Chlor in eine kalte Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von Tetraphenyl-äthylen ein, so beginnt alsbald die Ausscheidung eines krystallisierten Produktes, daß sich als additionelle Verbindung von Tetraphenyl-äthylendichlorid und Tetrachlorkohlenstoff von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2, 2CCl_4$ erwies. Eine Analyse ergab 51.3 % Cl gegen ber. 49.6 % Cl. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, da die Substanz von kaltem CCl_4 kaum gelöst wird. Aus 16.8 g Kohlenwasserstoff wurden 34.7 g Additionsprodukt erzielt, während die Theorie 35.7 g erwarten läßt. Die Verbindung kann aus heißem Tetrachlorkohlenstoff oder auch aus Schwefelkohlenstoff umgelöst werden. Sie verliert schon bei Zimmertemperatur langsam Tetrachlorkohlenstoff, doch brauchte eine im Vakuumexsiccator aufbewahrte Probe immerhin 2 Monate, bis sie ein konstantes Gewicht erreichte. Bei 90—100° wird der Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 4 Tagen, zum größeren Teil jedoch schon innerhalb der ersten 24 Stunden, abgegeben.

Der Schmelzpunkt des Additionsproduktes schwankt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens. Wird langsam erwärmt, so tritt die Verflüssigung unter Entwicklung von Gas bei 170—171° ein; bringt man die Probe aber in ein schon auf 165° vorgewärmtes Bad und erwärmt dann langsam weiter, so findet man den Schmelzpunkt erst bei 178—179°.

Die gleiche Verbindung ergab sich beim Umkrystallisieren von fertigem Tetraphenyl-äthylendichlorid aus Tetrachlorkohlenstoff.

Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Tetraphenyläthylens in Chloroform bildete sich ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2, 2CHCl_3$, das in Chloroform löslich ist, sich aber beim Eindampfen der Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ausscheidet. Sie fällt in großen, gut ausgebildeten, glänzenden, durchsichtigen Krystallen aus, die aber an der Luft rasch trübe und opak werden. Die Menge des addierten Chloroforms ließ sich durch Erhitzen der Verbindung auf 100° bestimmen. Die Gewichtskonstanz trat hierbei innerhalb einer Stunde ein, und der Gewichtsverlust betrug 38.05 %, während ein Körper von der oben angegebenen Zusammensetzung 37.00 % Chloroform verlieren sollte. Auch bei Zimmertemperatur gibt das Additionsprodukt schon ziemlich rasch Chloroform ab; so wurde bei einer Probe bereits innerhalb von 3.5 Stunden Gewichtskonstanz erzielt.

Tetraphenyl-äthylendichlorid wird am besten in der Weise dargestellt, daß man Tetraphenyl-äthylen in Chloroform-Lösung mit gasförmigem Chlor behandelt, dann die Lösung bis zu beginnender Krystallisation einengt und das sich abscheidende Additionsprodukt einige Stunden an der Luft stehen läßt. Bei diesem Verfahren lieferten 40 g Tetraphenyl-äthylen, ohne daß besondere Sorgfalt auf die Erzielung eines quantitativen Resultats verwendet wurde, 44 g Dichlorid, entsprechend einer Ausbeute von 88 % der Theorie. Das gleiche Additionsprodukt konnte auch durch Umlösen von fertigem Tetraphenyl-äthylendichlorid aus Chloroform gewonnen werden.

Chemische Eigenschaften der Verbindungen vom Typus $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$.

Im Hinblick darauf, daß Tetraphenyl-äthylendichlorid ein Hexasubstitutionsprodukt des Äthans ist, welches mehrere Phenylgruppen enthält, und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Triphenylmethyl und Pentaphenyl-äthan eine große Reaktionsfähigkeit zu entfalten vermögen, haben wir uns mit den Eigenschaften des Tetraphenyl-äthylendichlorids und einiger seiner Derivate etwas eingehender beschäftigt.

Einwirkung der Wärme auf Tetraphenyl-äthylendichlorid. — Durch die Anhäufung von sechs negativen Gruppen an zwei Äthan-Kohlenstoffatomen ist das Molekül instabil geworden, und die beiden Halogenatome werden dementsprechend leicht abgegeben bezw. gegen weniger negative Atome ausgetauscht. So zerfällt die Verbindung langsam, wenn man sie auf 100° erwärmt; in 22 Stunden war der Gewichtsverlust auf 2.9 % angestiegen. Bei 160° tritt sogar ein sehr rascher Zerfall der Substanz ein. Die sich bildenden Produkte variieren je nach der Temperatur, die bei der Zersetzung innegehalten wird.

Versuch 1. 3 g $(C_6H_5)_2CCl\,CCl(C_6H_5)_2$ wurden im Reagensrohr in einem Schwefelsäurebad erwärmt. Die Zersetzung begann bei 160°. Die Temperatur des Bades wurde dann auf 170—174° erhalten, bis sich kein Gas mehr entwickelte: schließlich wurde noch 20 Minuten hindurch 10° höher erhitzt. Die fraktionierte Krystallisation des Produkts ergab zunächst eine bei 163—165° schmelzende Substanz, die sich später als 4-Chlor-tetraphenyläthylen zu erkennen gab. Gleichzeitig war eine höher schmelzende Verbindung enstanden, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren in ihren Eigenschaften mit dem Tetraphenyl-äthylen übereinstimmte.

Versuch 2. Da Triphenylmethyl und Pentaphenyl-äthan, wie bekannt, gegen den Sauerstoff der Luft empfindlich sind, wurde versucht festzustellen, ob auch das Tetraphenyl-äthylendichlorid bei seiner Schmelztemperatur vom Luftsauerstoff angegriffen wird. Demgemäß wurde eine Probe der Substanz in einem trocknem Luftstrom geschmolzen und die Temperatur dann allmählich auf 175° gesteigert. Die entweichende Salzsäure wurde bestimmt; ihre Menge betrug 70% der sich nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2 = \frac{Cl.C_6H_4}{C_6H_5}\!>\!C:C(C_6H_5)_2 + HCl$$

berechnenden. Der Rückstand wurde mit Petroläther gewaschen und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Er schmolz dann bei 166—172°, bezw. nach wiederholtem Umlösen bei 166—167°, und bestand aus kleinen Mengen Tetraphenyl-äthylen, während sich das Hauptprodukt als 4-Chlor-tetraphenyläthylen erwies.

Versuch 3. Der gleiche Versuch wurde wiederholt, aber die Luft durch Kohlensäure ersetzt. Hierbei entwickelten sich ungefähr 50% der theoretischen Salzsäure-Menge, und es entstand viel Tetraphenyl-äthylen.

Versuch 4. Eine Probe des Additionsproduktes aus Tetraphenyl-äthylendichlorid und Tetrachlorkohlenstoff wurde auf ungefähr 190° erhitzt, bis die Zersetzung beendet war. Der sich abspaltende Tetrachlorkohlenstoff wurde aufgesammelt und identifiziert; an Chlorwasserstoff entwickelten sich nur 5% der nach der Formel $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$, $2CCl_4$ zu erwartenden Menge. Das Produkt bestand im wesentlichen aus leicht zu reinigendem Tetraphenyl-äthylen.

Versuch 5. Ungefähr 2 g $(C_6H_5)_2CCl.CCl(C_6H_5)_2$ wurden mit 10 ccm Nitrobenzol überschichtet und dann erwärmt. Bei 110° setzte die Gasent-

wicklung ein: die Temperatur wurde solange auf dieser Höhe erhalten, als noch Gas abgegeben wurde. Hierbei ließen sich als Reaktionsprodukte lediglich Salzsäure und 4-Chlor-tetraphenyläthylen nachweisen.

Versuch 6. Im Hinblick auf die leichte Beweglichkeit des Halogens im Tetraphenyl-äthylendichlorid erschien es nicht unmöglich, ein Kondensationsprodukt mit Dimethylanilin zu erhalten. Die beiden Stoffe wurden deshalb mit einander erwärmt. Bei 75° trat Lösung ein, dann wurde das Bad einige Zeit auf 110—120° erhitzt. Das entstehende Produkt erwies sich als Gemisch der gleichen Substanzen, die sich auch in den voranstehend geschilderten Versuchen gebildet hatten. Als 10 g des Chlorids mit 30 ccm der Base gekocht wurden, bestand das Produkt fast ausschließlich aus Tetraphenyl-äthylen.

Versuch 7. Das Additionsprodukt aus Tetraphenyl-äthylendichlorid und Tetrachlorkohlenstoff lieferte beim Erhitzen bis zum Sieden als Hauptprodukt ebenfalls Tetraphenyl-äthylen. Gleichzeitig entstand jedoch, was nicht ohne Interesse ist, in kleiner Menge eine Substanz, die Benzophenonchlorid zu sein schien, da das betreffende Öl beim mehrtägigen Stehen an der Luft fest wurde und sich in Benzophenon verwandelte. Nach dem Ergebnis dieses Versuches muß man annehmen, daß bei der erreichten Temperatur die Bindung zwischen den beiden Äthan-Kohlenstoffatomen gesprengt wird. Eine ähnliche Zersetzung tritt bekanntlich ein, wenn man Pentaphenyl-äthan bis auf seinen Schmelzpunkt erwärmt.

Bei unseren Versuchen konnten wir keinen Anhalt für die Entstehung des von Schmidlin und Escher beim Erhitzen von Tetraphenyl-äthylendichlorid beobachteten Monochlorids $C_{26}H_{19}Cl$ gewinnen. Das bei 166—167° schmelzende Reaktionsprodukt erwies sich durch sein Verhalten bei der Oxydation und seine Synthese als das bisher unbekannte 4-Chlor-tetraphenyläthylen.

Ein Teil des von uns erhaltenen Stoffes wurde in Eisessig-Lösung mit Chromsäure oxydiert. Hierbei entstanden zwei Verbindungen: Eine derselben ließ sich durch die Identität ihres Schmelzpunkts mit einem auf Grund der vorhandenen Literaturangaben dargestellten Präparat mit dem 4-Chlor-benzophenon identifizieren; die andere schmolz bei 171—172° und war anscheinend 4-Chlor-α-benzpinakolin. Diese letztere Verbindung konnte auch wie folgt dargestellt werden: 4-Chlor-tetraphenyläthylen wurde im Chlorstrom erwärmt; hierbei bildete sich ein unter Gasentwicklung bei 148—149° schmelzendes Additionsprodukt, das beim Kochen mit Alkohol das addierte Halogen wieder abgab und sich in die bei 171—172° flüssig werdende Verbindung verwandelte, die wir auch bei der Oxydation des 4-Chlor-tetraphenyläthylens beobachtet hatten. Wie wir weiter unten zeigen werden, geht Tetraphenyl-äthylendichlorid beim Kochen mit Alkohol analog in α-Benzpinakolin über.

Um unsere Auffassung bezüglich des in Rede stehenden Oxydationsprodukts noch weiter zu stützen, haben wir das 4-Chlor-

tetraphenyläthylen auch synthetisch dargestellt. Wir erhitzten zu diesem Zweck ein Gemisch von 6 g 4-Chlor-benzophenonchlorid mit 3.5 g Diphenyl-methan so lange zum Sieden, bis (nach 3—4 Stunden) die Entwicklung von Salzsäure aufhörte. Das Produkt wurde dann mehrmals aus siedendem Alkohol und schließlich noch aus Essigsäure umkrystallisiert. Es schmolz schon bei 164—166°, war aber mit der durch Erhitzen von Tetraphenyl-äthylendichlorid gewonnenen Substanz vom Schmp. 166—167° im übrigen identisch. Die Verbindung ist in Benzol löslich, in heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich.

Die Einwirkung der Wärme wurde dann noch bei einigen weiteren Verbindungen vom Typus $R_2CCl.CClR_2$ studiert. Die Chlor-Additionsprodukte des Bis-diphenylen-äthylens, 4-Phenyl-tetraphenyläthylens und 4-Chlor-tetraphenyläthylens zersetzten sich bei ihrem Schmelzpunkt unter Abgabe von Chlorwasserstoff; das 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid konnte dagegen auch über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden, ohne daß es Zersetzung erlitt. Augenscheinlich tritt also nur dann Zersetzung ein, wenn hierbei ein Chloratom in die *para*-Stellung zu den Äthan-Kohlenstoffatomen wandern kann.

Wird das Tetraphenyl-äthylendichlorid mit Alkohol erwärmt, so werden die Halogenatome gegen Sauerstoff ausgetauscht, und es bildet sich *α*-Benzpinakolin. Das beim Erhitzen von 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid mit Alkohol erhaltene Produkt schmolz bei 230—231° und wurde beim Kochen mit Acetylchlorid nicht angegriffen, während das aus Tetraphenyläthylendichlorid gewonnene *α*-Benzpinakolin von dem gleichen Reagens in *β*-Benzpinakolin verwandelt wird. Allem Anschein nach verhindert demnach das Vorhandensein von Chloratomen den Übergang von der *α*- in die *β*-Form.

Die Einwirkung von Brom auf Tetraphenyl-äthylendichlorid haben wir ebenfalls untersucht. Mit flüssigem Brom reagiert das Chlorid bei Zimmertemperatur recht energisch unter Bildung von Tetrabrom-tetraphenyläthylen. Die Unbeständigkeit des Chlorides wird durch diesen Versuch sehr gut illustriert, da während der Substitution gleichzeitig eine Abspaltung des Chlors eintritt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen wir unter Benutzung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Verbindungen vom Typus $R_2CCl.CClR_2$.

Wir hofften, durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Tetraphenyl-äthylendichlorid und Benzol vielleicht zum

Hexaphenyl-äthan zu kommen, machten hierbei jedoch die gleichen ungünstigen Erfahrungen, wie Schmidlin und Escher und erhielten ebenfalls 9.10-Diphenyl-phenanthren. Wir identifizierten diesen Kohlenwasserstoff durch die Derivate, die bei seiner Oxydation auftreten: Als Produkt einer energischen Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung beobachteten wir eine bei 166—166.5° schmelzende, aus Eisessig in zu Drusen verwachsenen, dicken Nadeln krystallisierende Verbindung, deren Molekulargewichtsbestimmung die Zahlen 334 und 335 ergab. Hieraus geht hervor, daß der Kohlenwasserstoff sehr beständig ist und nicht leicht eine Zertrümmerung seines Moleküls erleidet. Möglicherweise war bei dieser Reaktion eine Umwandlung eingetreten ähnlich derjenigen, die man bei der Behandlung von Tetraphenyläthylen mit Chromsäure beobachtet und ein dem Benzpinakolin analoges Produkt entstanden, dessen Molekulargewicht sich zu 346 berechnen würde. Der Körper soll jedoch noch näher untersucht werden.

Versuch 1. 3 g 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorid wurden in 60 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff mit 3 g Aluminiumchlorid zusammengebracht. Es trat sogleich eine kräftige Salzsäure-Entwicklung ein, und die Lösung färbte sich grün. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde die Flüssigkeit abgegossen und zur Krystallisation eingedampft. Nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Aceton schmolz das Produkt bei 254—255°. Dieselbe Verbindung bildete sich auch, als wir Benzol als Lösungsmittel benutzten. Sie schied sich aus Schwefelkohlenstoff in schönen Nadeln ab und ergab bei der Analyse einen Chlorgehalt von 29.45%, während ein Tetrachlor-9.10-diphenylphenanthren 30.15% Chlor verlangen würde. Bei der Oxydation mit Chromsäure kamen wir zu einer bei 142—143° schmelzenden Substanz. Bei der Behandlung mit Chlor in Chloroform wurde sie nicht angegriffen.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid (und -jodid) auf Tetraphenyl-äthylendichlorid.

Da wir bei diesen Versuchen zu anderen Ergebnissen als Schmidlin und Escher gekommen sind, wollen wir unsere Arbeitsweise etwas eingehender beschreiben. Zunächst führten wir eine größere Zahl von Experimenten unter verschiedenen Bedingungen durch, um womöglich die Halogenatome im Tetraphenyl-äthylendichlorid gegen Phenylgruppen auszutauschen und so zum Hexaphenyl-äthan zu kommen. Bei allen Versuchen, zu denen wir Phenylmagnesiumbromid wie auch das entsprechende Jodid heranzogen, erhielten wir jedoch regelmäßig ein Gemisch von zwei Kohlenwasserstoffen, die sich als Tetraphenyl-äthylen und 4-Phenyl-tetraphenyläthylen zu erkennen geben. Einige typische Fälle sollen hier geschildert werden.

Versuch 1. Ein Gemisch von 3 g Magnesium, 30 g Brombenzol und 150 ccm Äther, der mit einer Spur Jod versetzt war, wurde solange gekocht, bis sich alles Metall gelöst hatte. Dann fügten wir allmählich 11 g fein gegepulverten Tetraphenyl-äthylendichlorids hinzu und erhitzten schließlich solange zum Sieden, bis die Einwirkung beendet war. Das Produkt wurde auf Eis gegossen, das etwas Salzsäure enthielt, die Ätherschicht abgetrennt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde zunächst mit heißem Alkohol ausgewaschen und das ungelöst Gebliebene dann durch fraktionierte Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in seine Bestandteile zerlegt. Wir erzielten so schließlich zwei Kohlenwasserstoffe, die bei 189—190° bezw. 220—221° schmolzen. Die Verbindungen wurden als 4-Phenyl-tetraphenyläthylen resp. Tetraphenyl-äthylen erkannt.

Da die Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Lösungsmitteln jedoch mit Schwierigkeiten verknüpft war und es sich andererseits herausstellte, daß sie unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden konnten, so führten wir unter Verwendung größerer Materialmengen noch einen zweiten Versuch aus. Hierbei war es ohne Einfluß auf das Resultat, ob wir Phenylmagnesiumbromid oder -jodid anwendeten.

Versuch 2. Die Ausgangsmaterialien kamen in folgenden Mengen zur Einwirkung: 30 g Brombenzol, 3 g Magnesium, 20 g Tetraphenyl äthylendichlorid und 150 ccm Äther. Das Produkt wog nach dem Auswaschen mit heißem Alkohol 20 g. Bei der Destillation unter vermindertem Druck zerlegte es sich in zwei gleich große Anteile. Das zuerst Übergegangene krystallisierte beim Erkalten und stellte nach nur einmaligem Umlösen bereits reines Tetraphenyl-äthylen dar. Die höher siedenden Anteile erstarrten zu einer Masse, die nach einmaligem Umlösen den Schmp. 188—189° zeigte. Der bei dieser Temperatur flüssig werdende Kohlenwasserstoff siedete und destillierte unter 60—70 mm Druck bei 315—320°, während Tetraphenyl-äthylen unter demselben Druck schon etwa 50° früher übergeht.

Der bei 189—190° schmelzende Kohlenwasserstoff ließ sich wie folgt als 4-Phenyl-tetraphenyläthylen erkennen: Für die Oxydation wurden 3 g desselben in etwa 150 ccm Eisessig suspendiert und zu dem heißen Gemisch allmählich 5.5 g in verdünnter Essigsäure gelöste Chromsäure hinzugegeben. Nachdem der Kohlenwasserstoff in Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit in Wasser eingegossen, mit Äther ausgeschüttelt, das Solvens verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das Produkt schmolz dann bei 101—102° und wurde für identisch befunden mit dem 4-Phenyl-benzophenon, das auch nach der Reaktion von Friedel und Crafts aus Benzoylchlorid und Diphenyl gewonnen werden konnte. Zur Synthese des Ketons ließen wir je 10 g Benzoylchlorid, Diphenyl und Aluminiumchlorid in 35 ccm Schwefelkohlenstoff über Nacht stehen; wir erhielten dann nach Abscheidung des Produkts und Umkrystallisieren aus Alkohol 15 g des erwarteten Ketons.

Bei einem zweiten Versuch mit größeren Mengen Chromsäure gewannen wir als Oxydationsprodukt eine Säure, die als 4-Benzoyl-benzoesäure erkannt wurde. Sie entsteht wahrscheinlich durch weitere Oxydation des 4-Phenyl-benzophenons, das als erstes Produkt der Reaktion anzusprechen ist.

Synthese des 4-Phenyl-tetraphenyläthylens.

Da die oben beschriebenen Versuche zu der Schlußfolgerung führten, daß der bei 189—190° schmelzende Kohlenwasserstoff mit dem 4-Phenyl-tetraphenyläthylen identisch sein mußte, haben wir eine Verbindung dieser Konstitution synthetisch im Sinne der folgenden Gleichung dargestellt:

$$\begin{matrix} \overset{4}{C_6H_5.C_6H_4} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!CCl_2 + H_2C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C:C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2HCl.$$

Das erforderliche 4-Phenyl-benzophenonchlorid gewannen wir in der Weise, daß wir 10 g 4-Phenyl-benzophenon mit 8.5 g Phosphorpentachlorid 2 Stdn. auf 140° erhitzten und das Produkt aus Petroläther umlösten. Wir erhielten dann gut ausgebildete Krystalle, die bei 45—47° schmolzen und auch bei vermindertem Druck nur unter partieller Zersetzung überdestillierten. Durch 4-stündiges Kochen äquivalenter Mengen dieses Chlorids mit Diphenylmethan, Waschen des Produkts mit Äther und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol bekamen wir einen bei 189—190° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der als 4-Phenyl-tetraphenyläthylen anzusprechen ist, da den gleichen Schmelzpunkt auch ein Gemisch mit der aus Tetraphenyl-äthylendichlorid gewonnenen Substanz zeigte.

$C_{32}H_{24}$. Ber. C 94.12, H 5.88.
Gef. » 94.13, 94.00, » 6.06, 6.04.

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts in Benzol ergab 373 und 383, während der theoretische Wert 408 ist.

Ein Nitroderivat des 4-Phenyl-tetraphenyläthylens entstand, als 3 g des Kohlenwasserstoffs mit 60 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.40 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Das Produkt wurde mit kaltem Aceton verrieben, das die flüssigen Anteile herauslöste und 3 g der festen Nitroverbindung zurückließ. Die Verbindung wurde aus kochendem Aceton, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert. Sie bildet gelbe Krystalle und schmilzt bei 278—280°.

Wie die Stickstoffbestimmung:

$C_{32}H_{20}O_8N_4$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.50, 9.52

erkennen ließ, war ein Tetranitroderivat entstanden, dem man wohl die Formel

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.C_6H_4 \\ NO_2.C_6H_4 \end{matrix}\!>\!C:C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$$

zuschreiben darf.

Daß der diesem Nitroderivat zugrunde liegende Kohlenwasserstoff ungesättigter Natur war, ging aus seinem Verhalten gegen

Sulfurylchlorid hervor. Als wir seine Lösung in letzterem eindampften, schied sich eine Substanz aus, die nach dem Umlösen aus Essigester bei 179—181° unter Entwicklung von Salzsäure schmolz. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Additionsprodukt ähnlich dem aus Tetraphenyl-äthylendichlorid und Sulfurylchlorid erhältlichen.

Wie aus dem Vorangehenden mit Sicherheit hervorgeht, können die Grignardschen Verbindungen aus Halogenbenzolen unter Umständen zur Einführung von Phenylgruppen in die *para*-Stellungen von Benzolkernen geeignet sein; es war deshalb von Interesse, auch das Verhalten des 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylendichlorids gegen Phenylmagnesiumbromid kennen zu lernen. Da in dieser Verbindung kein Wasserstoff in *para*-Stellung zu den Äthan-Kohlenstoffatomen frei ist, lag es innerhalb des Bereiches der Möglichkeit, daß die Reaktion hier in normaler Weise verlaufen und zum Hexaphenyl-äthan führen würde. Als Resultat einer ganzen Reihe von Versuchen ist jedoch zu verzeichnen, daß Phenylmagnesiumbromid aus dem Hexachlorderivat lediglich die an den Äthan-Kohlenstoffatomen haftenden beiden Halogenatome herausnimmt und 4.4'.4''.4'''-Tetrachlor-tetraphenyläthylen erzeugt.

Im Verlaufe dieser Untersuchung haben wir große Mengen Tetraphenyl-äthylen, Benzophenon und Benzophenonchlorid verbraucht; die zur Gewinnung dieser und einiger verwandter Substanzen geeignetsten, vielfach ausgeprobten Darstellungsmethoden möchten wir deshalb zum Schluß noch kurz mitteilen:

Darstellung von Tetraphenyl-äthylen: Ein Gemisch von 50 g Diphenyl-methan und 82 g Benzophenonchlorid wird am Rückflußkühler so lange erhitzt, als noch Salzsäure entweicht, was ungefähr 8 Stunden in Anspruch nimmt. Dann füllt man noch heiß in ein offenes Gefäß über und wäscht die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle mit Äther aus, bis sie nahezu farblos erscheinen; sie schmelzen dann ohne weitere Reinigung bei 220—222°. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff erreicht so 88% der theoretischen. Nach diesem Verfahren können bis zu 200 g des Präparats ohne Schwierigkeit in einer Operation gewonnen werden.

Darstellung von Benzophenonchlorid: Man kann diese Verbindung durch halbstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen Benzophenon und Phosphorpentachlorid auf 150° oder auch nach folgender Vorschrift darstellen: Zu einem Gemisch von 150 g CCl_4, 450 ccm CS_2 und 150 g $AlCl_3$ läßt man 165 g Benzol langsam aus einem Scheidetrichter zutropfen, gießt dann nach 20-stündigem Stehen auf Eis, trennt, filtriert, trocknet über $CaCl_2$ und destilliert unter vermindertem Druck. Die Ausbeute betrug 133 g Benzophenonchlorid (= 57% der Theorie), das unter 31 mm Druck bei 190—194° überging.

Darstellung von Benzophenon: Zu einem Gemisch von 240 g Benzol, 240 g Benzoylchlorid und 400 ccm Schwefelkohlenstoff, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben befindet, fügt man 290 g $AlCl_3$ auf einmal hinzu, das jedoch nicht gepulvert werden darf. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hat, erhitzt man es am anderen Tage noch 2—3 Stdn. bezw. solange auf dem Wasserbad, bis einige Tropfen der Lösung beim Behandeln mit Wasser nicht mehr den Geruch des Benzoylchlorids erkennen lassen. Dann gießt man das Ganze in Wasser ein, dem man etwas Salzsäure zugemischt hat. Die Schwefelkohlenstoff-Schicht wird abgehoben, filtriert und das Solvens auf dem Wasserbade größtenteils verjagt. Fügt man hiernach zu der hinterbliebenen konzentrierten Lösung Alkohol, so scheidet sich das Keton nach dem Abkühlen und Einengen in Krystallen vom Schmp. 47—48° und in einer Menge von 96—98% der Theorie aus. Die so erhaltenen Krystalle waren noch rot gefärbt, erwiesen sich aber zur Darstellung der anderen Verbindungen genügend rein. — Die von uns erzielten guten Resultate müssen darauf zurückgeführt werden, daß bei unserer Darstellungsvorschrift das Verhältnis zwischen den zur Anwendung gelangenden Stoffen ein anderes ist als bei den gewöhnlich zur Darstellung des Benzophenons empfohlenen Verfahren, die durchgängig an dem Mangel leiden, daß nicht genügend $AlCl_3$ vorhanden ist, um alles Benzoylchlorid zur Einwirkung zu bringen. Ferner schreiben die älteren Darstellungsvorschriften in der Regel die Abscheidung des Benzophenons durch Destillieren usw. des Reaktionsproduktes vor, was aber beim Innehalten der obigen Versuchsbedingungen nicht erforderlich ist.

Darstellung von Diphenyl-brom-methan: Zu 20 g Diphenylmethan, die auf 150—160° erhitzt werden, läßt man langsam 7 ccm Brom hinzutropfen und destilliert dann das Produkt unter vermindertem Druck. Die Ausbeute an $(C_6H_5)_2CH.Br$, das unter 23 mm Druck bei 183° übergeht, beträgt 86% der theoretischen.

Darstellung von Tetraphenyl-äthan: 3 g Diphenyl-brom-methan, 6 g granuliertes Zink und 15 ccm trocknes Äthylacetat bleiben über Nacht stehen; dann wäscht man das Produkt mit Wasser, trocknet, dampft ein und gibt wenig Alkohol hinzu. Die Krystallisation aus Benzol und Alkohol liefert 1.9 g des Kohlenwasserstoffs, die 95% der theoretischen Ausbeute entsprechen.

Simmons College, Boston (Mass.), Juni 1910.

466. William Küster: Über das Dimethyl-hämin.

[Aus dem Chem. Institut der Tierärztl. Hochschule zu Stuttgart.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Die Darstellung gut charakterisierter Alkylderivate des Hämins haben Nencki und Zaleski[1]) als erste beschrieben; doch lag ihnen hauptsächlich daran, die Existenz solcher Verbindungen zu beweisen, ein eingehendes Studium derselben steht noch aus. Da mir nun dasselbe aus mancherlei Gründen weitere Einblicke in die chemische Konstitution des Hämins zu geben verspricht, habe ich zunächst die Darstellung seiner Alkylderivate aufgenommen, wobei die Erfahrung Nenckis bestätigt wurde, daß nur die Methylierung glatt gelingt, und zwar bildet sich stets ein Dimethyl-hämin[2]). Man kann es leicht aus dem nach Schalfejeffs Methode bereiteten sogenannten Acethämin durch nachträgliche Methylierung gewinnen; doch war es mir behufs Darstellung größerer Mengen darum zu tun, den Körper möglichst in einer Operation zu erhalten. Dies konnte möglich sein durch entsprechende Modifikation des so vortrefflichen Verfahrens von Mörner[3]). Nun hat Nencki[4]) bereits einen Versuch beschrieben, wonach nach »Mörners Methode« unter Ersatz des Äthylalkohols durch Holzgeist überhaupt kein brauchbares Resultat erhalten wurde. Aus dem Wortlaut geht aber hervor, daß Nencki Mörners Vorschrift gar nicht befolgt hat, und bei der Wiederholung des Versuches fand ich, daß das zweckentsprechend modifizierte Verfahren Mörners sehr wohl brauchbar ist und, wie erwartet, nicht das Hämin, sondern direkt das Dimethylhämin liefert. Die Ausbeuten waren bei Verwendung des käuflichen, acetonfreien Methylalkohols, der mit 10 % Wasser verdünnt wurde, ebenso gut wie mit Weingeist. Das Rohprodukt war bereits sehr rein; für die Analyse wurde es wie folgt »umgeschieden«, was sehr glatt vonstatten ging.

5 g wurden mit Hilfe von 8 ccm Pyridin und 75 ccm Chloroform gelöst, die filtrierte Lösung in 300 ccm siedendem Methylalkohol, dem 25 ccm rauchende Salzsäure zugefügt waren, eingetragen. Die Ab-

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **30**, 384 [1900].

[2]) Das freie Carboxyl des Imids der dreibasischen Hämatinsäure, das im Hämin vorgebildet und im Molekül des letzteren zweimal enthalten sein dürfte, läßt sich durch Äthylalkohol ebenso leicht wie durch Methylalkohol verestern. Zeitschr. f. physiol. Chem. **54**, 535 [1908].

[3]) Nordisk. Med. Arch. Festband **1**, Nr. 26 [1896]; Ztschr. f. physiol. Chem. **29**, 187 [1900].

[4]) Ztschr. f. physiol. Chem. **30**, 402 [1900].

scheidung erfolgte fast sofort, doch wurde erst nach 24 Stunden filtriert; das pyridin- und chlorfrei gewaschene Produkt (3.75 g) gab folgende Werte:

0.1907 g Sbst.: 0.4428 g CO_2, 0.0932 g H_2O. — 0.2149 g Sbst.: 0.0461 g AgCl, 0.0266 g Fe_2O_3 (Carius). — 0.0958 g Sbst.: 6.3 ccm N (15°, 742 mm)[1]. — 0.2208 g Sbst.: 0.1320 g AgJ (Zeisel).

$C_{36}H_{36}O_4N_4FeCl$. Ber. C 63.57, H 5.34, N 8.22, Fe 8.22, Cl 5.22, $(CH_3)_2$ 4.42.
Gef. » 63.33, » 5.47, » 7.51, » 8.68, » 5.31, » 3.82.

Das Präparat gleicht im Aussehen wie in allen Eigenschaften dem aus Acethämin durch Methylierung gewonnenen Produkt; es stellt ein schwarzes Pulver vor, das sich unter dem Mikroskop als aus feinen, oft zu Drusen vereinigten Nadeln bestehend erweist; es ist unlöslich in kalten Alkalien, löslich in Aceton, nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels krystallinisch zurückbleibend, sehr leicht löslich in Chloroform, wie auch in Pyridin und Anilin.

Es ist somit zum ersten Mal die Darstellung eines Häminderivats, das sich schon durch seine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit als Individuum zu erkennen gibt und in dieser Beziehung dem »Acethämin« an die Seite zu stellen ist, in größeren Mengen unter Ausschluß von Essigsäure ermöglicht worden, also auch auf verhältnismäßig billige Weise.

Auch gestattet bereits die Feststellung der Löslichkeit in Pyridin einen wichtigen Schluß; denn sie kann, wenn im Hämin zwei Carboxyle vorhanden sind, nicht auf einer Salzbildung beruhen[2], da ja das vorliegende Präparat als der Dimethylester angesprochen werden muß. Man darf vielmehr daran denken, daß die Chlorferrigruppe eine Rolle spielt, um so eher, als es zu einer Ionisierung des Chlors kommt. Das Pyridin dürfte sich also zwischen Eisen und Chlor einlagern, so daß es zur Bildung eines Dimethyl-hämin-pyridiniumchlorids, $C_{36}H_{36}O_4N_4Fe.NC_5H_5.Cl$, kommt[3]. Auf Zusatz von Wasser entsteht dann eine kolloide Lösung, aus der ein Tropfen Salpetersäure den Farbstoff fällt, während sich nun in der Lösung Chlorionen befinden.

Ähnlich ionisierend dürfte auch Chloroform wirken, denn die Lösung des Dimethylhämins in letzterem gibt an Wasser Chlorionen ab. Daher ergaben auch Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe

---

[1]) Die Substanz verbrennt im Kohlensäurestrom außerordentlich schwierig.

[2]) Willstätter, Ann. d. Chem. **371**, 50 [1909].

[3]) Es liegt sehr nahe, einen Vergleich mit den Befunden von Hantzsch beim Triphenylmethylbromid zu machen (diese Berichte **43**, 336 [1910]).

von Chloroform keine Übereinstimmung unter sich, und nur einmal wurde der aus der einfachen Formel berechnete Wert erhalten.

Die Untersuchung des Dimethylhämins soll nach verschiedenen Richtungen hin erfolgen. Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche und Analysen hat mich Hr. Dr. W. Spack aus Kiew unterstützt.

Stuttgart, im Oktober 1910.

467. William Küster: Über das Dianilino-chinonanil.

[Aus dem Chem. Institut der Tierärztl. Hochschule zu Stuttgart.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Vor drei Jahren[1]) habe ich mit K. Fuchs als Einwirkungsprodukt von Anilin auf Hämin einen bei 205—210° schmelzenden, in gelblich-roten Nadeln krystallisierenden Körper beschrieben, für den auf Grund der Analyse die Formel $C_{36}H_{36}O_3N_4$ aufgestellt und der als ein Häminderivat angesprochen wurde, weil er bei der Verbrennung ein wenig aus Eisenoxyd bestehende Asche hinterließ. Daß die Erklärung, die wir einstens für sein Entstehen gaben, nicht richtig sein konnte, habe ich zu Anfang dieses Jahres[2]) bereits erwähnt. Weitere Versuche[3]) lehrten, daß sich der Körper bei der Behandlung von Hämin mit *p*-Toluidin an Stelle von Anilin nicht bildet, wohl aber konnten Spuren desselben bei der Behandlung von Dehydrochloridhämin mit Anilin beobachtet werden, trotzdem sich hierbei nur geringe Mengen des Farbstoffs gelöst hatten.

Ferner hatte bereits Hr. Dr. Lacour in Beziehung auf den Stickstoff- und Wasserstoffgehalt von dem durch Fuchs ermittelten Resultat abweichende Werte (11.5 statt 10.1 % N, 5.4 statt 6.32 resp. 6.87 % H) erhalten, während die Analysen für den Kohlenstoff Übereinstimmung zeigten (75.5 und 75.49 resp. 75.68 % C). Bei weiteren Analysen, die ich Hrn. J. Eppler verdanke, ergab sich dann auch für den Kohlenstoff ein wesentlich höherer Gehalt. Eine genauere Untersuchung des Körpers führte schließlich zu dem Resultat, daß uns der Eisengehalt auf eine falsche Fährte über sein Herkommen geführt hatte. Wie erwähnt, löst er sich nicht in Laugen und auch nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in 25-proz. Salzsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Erhitzen in violett umschlägt. Diese Lösung zeigt aber keine Absorptionsstreifen, und der Körper gibt

[1]) Diese Berichte **40**, 2021 [1907]. [2]) Diese Berichte **43**, 370 [1910].
[3]) Ztschr. f. physiol. Chem. **66**, 171 [1910].

auch nicht die Pyrrolreaktion, der Fichtenspan färbt sich vielmehr gelb. Somit ist die Substanz kein Derivat des Hämins, sondern ein solches des Anilins, und zwar weisen die Analysen von Eppler auf die Formel $C_{24}H_{19}ON_3$, alle Eigenschaften auf das Dianilinochinonanil.

0.1299 g Sbst.: 0.3690 g CO_2, 0.0662 g H_2O, 0.0013 g Fe_2O_3. — 0.1113 g Sbst.: 0.3192 g CO_2, 0.0550 g H_2O, 0.0008 g Fe_2O_3. — 0.1190 g Sbst.: 0.3425 g CO_2, 0.0600 g H_2O, 0.0008 g Fe_2O_3. — 0.1357 g Sbst.: 13.27 ccm N (13.5°, 752 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$. Ber. C 78.9, H 5.21, N 11.51.
Gef.[1] » 78.01, 78.64, 78.89, » 5.57, 5.53, 5.64, » 11.5.

Nun habe ich noch in Gemeinschaft mit meinem jetzigen Assistenten, Hrn. Apotheker Weller, die Synthese des Dianilinochinonanils nach den Angaben von Zincke[2]) ausgeführt; der Vergleich ergab die Identität beider Produkte. Dieselbe Substanz ist von O. Fischer und Hepp[3]) dargestellt und beschrieben worden, deren Angaben uber die Schwerverbrennlichkeit derselben durch die irreführenden, von uns zuerst erhaltenen Analysenresultate zur Genüge bestätigt werden. Im Schmelzpunkt zeigten unsere Präparate kleine Differenzen, was vielleicht mit dem geringen, aber stets aufgefundenen Aschengehalt zusammenhängt, doch fand Hr. Eppler bei dem einen den Schmp. 200—203°, was mit den Angaben von Zincke (202—203°) harmoniert.

Über das Entstehen des Körpers bei der Einwirkung von Anilin auf Hämin gibt zunächst eine Arbeit von Schunck und Marchlewski[4]) Auskunft; diese Forscher fanden, daß Anilin in verdünnter, essigsaurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd beim längeren Erwärmen im Wasserbade in Dianilino-chinonanil übergeht. Das gleiche Produkt erhielten Ostrogovich und Silbermann[5]) bei der Oxydation von Anilin durch Bromsäure; ferner findet es sich nach Gibbs[6]) unter den bei der Einwirkung von Luft und Licht auf Anilin entstehenden Körpern[7]); endlich hat Willstätter[8]) bei der Oxydation des Anilins durch Eisenchlorid das Auftreten von Dianilinochinon beobachtet.

---

[1]) Auf aschefreie Substanz berechnet.

[2]) Diese Berichte **18**, 787 [1885].

[3]) Diese Berichte **21**, 675 [1888]; Ann. d. Chem. **262**, 248.

[4]) Diese Berichte **25**, 3574 [1892]. [5]) Chem. Zentralbl. **1908**, I, 266.

[6]) Chem. Zentralbl. **1910**, II, 558.

[7]) Bei unseren Versuchen wurde immer frisch destilliertes Anilin verwendet, auch spricht der konstant aufgefundene Eisengehalt unserer Dianilinochinonanil-Präparate für die Mitwirkung des Hämins.

[8]) Diese Berichte **43**, 2588 [1910].

Nach allem ist nicht zu zweifeln, daß bei unseren Versuchen das Hämin als Ferrisalz die Oxydation des Anilins schon bei Zimmertemperatur bewerkstelligt hat, allerdings in sehr geringem Umfange: 2 kg Anilin geben ca. 1 g des rohen Dianilino-chinonanils, wobei jedesmal ca. 100 g Hämin verarbeitet wurden. Es war also ein unverhältnismäßig großer Aufwand an Zeit und auch an Geld nötig, um eine recht bescheidene Portion des gesuchten Körpers zu erhalten, weshalb denn auch die Bekehrung von einer vorgefaßten Meinung lange Zeit in Anspruch nahm. Bemerkenswert bleibt nunmehr doch, daß sich der Teil des Hämins, der die Oxydation bewirkt hat, zu erkennen gibt: das Eisen. Es tritt in das neue Produkt über, eine Beobachtung, der wir allzu großen Wert beigelegt haben, insofern sie uns in der Auffassung befangen machte, es müsse ein Häminderivat vorliegen, was ich nunmehr als eine irrige zu berichtigen habe, wonach der »Monoäthylester der Anhydrohämaterinsäure«, $C_{36}H_{36}O_3N_4$, aus der Literatur zu streichen ist.

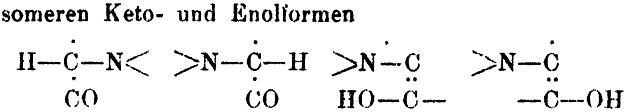
Stuttgart, im Oktober 1910.

468. Paul Rabe: Über Mutarotation und elektrische Leitfähigkeit bei Zuckern. I. Mitteilung: Über den Traubenzucker; nach Versuchen von Charles Roy.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Jena; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1910.)

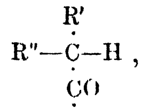
Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche sind aus stereochemischen Forschungen im Gebiete der Chinaalkaloide[1]) entsprungen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das Rotationsvermögen einer frisch bereiteten Lösung von Cinchoninon sich mit der Zeit ändert und schließlich einen konstanten Endwert erreicht. Diese Änderung kann nach dem Stande unserer Theorien nur so gedeutet werden: beim Lösungsvorgange stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen stereoisomeren Keto- und Enolformen



her; das Wandern eines beweglichen Wasserstoffatoms verursacht das Werden und Vergehen von Asymmetrie und hat jene Erscheinung, die sogenannte Mutarotation, zur Folge.

[1]) Ann. d. Chem. **373**, 85 [1910].

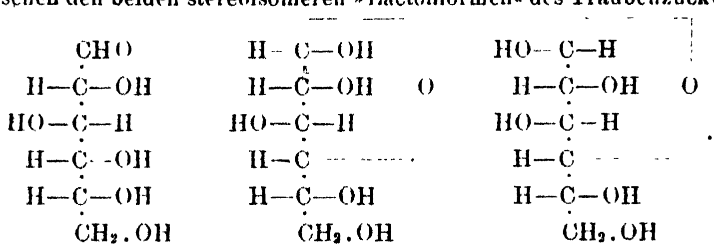
Wenn aber eine solche Wechselbeziehung zwischen Stereoisomerie und Tautomerie besteht[1]), so soll man auch bei anderen optisch aktiven Verbindungen Mutarotation erwarten, nämlich bei denen, die ebenfalls ein asymmetrisches mit einem Wasserstoffatom beladenes Kohlenstoffatom benachbart zu einer Carbonylgruppe



enthalten. Von allen derartig gebauten Aldehyden, Ketonen und Säuren ist ohne Zweifel der *Traubenzucker* die wichtigste Verbindung. Dieser α-Oxy-aldehyd ist ja, wie hier nicht näher zu erörtern ist, von fundamentaler Bedeutung für die Assimilation des Kohlenstoffs in der grünen Pflanze und für den Auf-, Ab- und Umbau von Kohlenhydraten in der lebenden Zelle.

Es erhebt sich die Frage: Strebt der Traubenzucker bei der Auflösung in analoger Weise wie das Cinchoninon einem dynamischen Gleichgewichte zu oder nicht? Und weiter — im bejahenden Falle — wie ist das Gleichgewicht zusammengesetzt? im verneinenden Falle — warum stellt sich ein derartiges Gleichgewicht wohl beim Cinchoninon, aber nicht beim Traubenzucker her?

Ich bemerke gleich von vornherein, daß die aufgeworfene Frage nichts mit der von Dubrunfaut[2]) im Jahre 1846 entdeckten »Birotation« zu tun hat. Die Erscheinung besteht bekanntlich darin, daß das optische Drehungsvermögen einer frisch bereiteten, wäßrigen Lösung von Traubenzucker allmählich annähernd auf den halben Wert sinkt; hierbei bildet sich, wie man fast allgemein[3]) annimmt, ein Gleichgewicht zwischen den beiden stereoisomeren »Lactonformen« des Traubenzuckers.



[1]) Sie ist oft vermutet worden; s. z. B. P. Walden, Über das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe, diese Berichte **38**, 375 [1905].

[2]) Compt. rend. **23**, 42 [1846].

[3]) Eine Literaturzusammenstellung findet man bei Behrend und Roth, Ann. d. Chem. **331**, 359 [1904], in der ausgezeichneten Monographie: Die Chemie der Zuckerarten von Edmund O. v. Lippmann, 3. Aufl. [1904] S. 294 und bei Bodenstein, Ztschr. f. Elektrochem. **15**, 413 [1909].

Es müßte denn sein, daß gerade infolge dieser »Lacton«-Bildung (oder ist auch schon der Traubenzucker ein Lacton und kein Aldehyd?) der charakteristische Atomkomplex —CO—CH< verschwindet und daher die gleich zu besprechenden Umlagerungen in andere Hexosen unmöglich gemacht werden.

Dagegen steht die Frage vielleicht in Beziehung zu den wichtigen Untersuchungen von Lobry de Bruyn und van Ekenstein über die wechselseitige Umwandlung von Glucose, Fructose und Mannose [1]. »Jeder dieser Zucker geht unter dem Einflusse von Hydroxylionen [2] (Alkalien, Erdalkalien, Natriumacetat, Ammoniak usw.) über in die zwei andern«. Über den Mechanismus dieser Umwandlung haben sich außer Lobry de Bruyn und van Ekenstein auch noch Armstrong [3], E. Fischer [4] und Wohl [5] geäußert [6]. Ich erwähne hier nur die Hypothesen von Armstrong und von Wohl, die als gemeinsames Zwischenprodukt [7] den ungesättigten Alkohol $C_4H_9O_4$. C(OH):CH(OH) annehmen. Man gelangt so zu dem gleichen Schema, das die Verallgemeinerung [8] der beim Cinchoninon experimentell begründeten Verhältnisse

[1] Diese Berichte **28**, 3078 [1895]; Rec. trav. chim. **14**, 156, 203 [1895]; **15**, 92 [1896]; **16**, 257, 263, 275, 283 [1897]; **18**, 147 [1899].

[2] Nach Prinsen-Geerligs, Chem. Zentralbl. **1898**, I, 712, soll diese Umwandlung auch durch die Salze starker Mineralsäuren, wenn auch nur in geringem Grade, herbeigeführt werden.

[3] Henry E. Armstrong, Chem. Zentralbl. **1896**, I, 814; Chem. News **73**, 128 [1896]; Proc. Chem. Soc. **12**, 45 [1896].

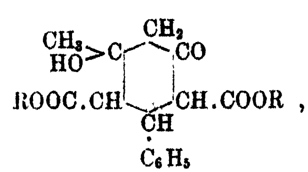
[4] Ztschr. f. physiol. Chem. **26**, 85 [1898].

[5] Diese Berichte **33**, 3093 [1900].

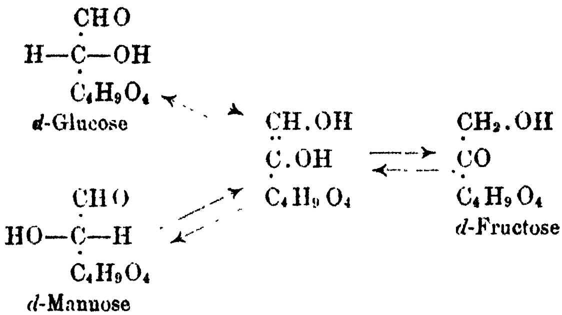
[6] Auch hierüber gibt die erwähnte Monographie von Lippmann S. 343 eine gute Übersicht.

[7] Dieses Zwischenprodukt bildet sich nach Armstrong durch Hydration und Dehydration, nach Wohl durch Platzwechsel eines Wasserstoffatoms. Die für die Fructose noch mögliche zweite Enolform, $C_3H_7O_3$.C(OH):C(OH).CH_2.OH, soll nach v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl. [1904] S. 344 den Übergang in die »Glutose« vermitteln.

[8] Bei den stereoisomeren Ketoestern des *Phenyl-methyl-cyclohexanolon-dicarbonsäureesters*,



habe ich vergeblich nach einer experimentellen Verknüpfung von Tautomerie

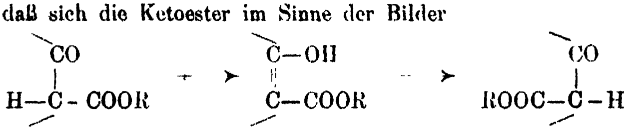


an die Hand gibt.

Nachdem wohl alle mit dem Thema in Verbindung stehenden Arbeiten erwähnt oder doch wenigstens zugänglich gemacht worden sind[1]), wende ich mich zu den Resultaten der in Gemeinschaft mit Hrn. Roy durchgeführten optischen und elektrischen Prüfung von Traubenzucker-Lösungen.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens geschah mit Hilfe eines Halbschattenapparates von Schmidt und Haensch-Berlin, die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe von blanken[2]) Platinelektroden. Da der Einfluß der Zeit studiert werden und die Versuche sich über relativ große Zeiträume erstrecken

und Stereoisomerie gesucht, Ann. d. Chem. **332**, 24 [1904]. Man sollte vermuten, daß sich die Ketoester im Sinne der Bilder



in stereoisomere Ketoester umwandeln. Es zeigte sich aber, daß zu jedem Keto ein besonderes Enol gehört und umgekehrt. Ich werde diese Verhältnisse von neuem gründlich durcharbeiten.

[1]) Es sei nachträglich auf den Abschnitt »Ueber die Unhaltbarkeit der Tautomerie-Hypothese« einer eben erschienenen Arbeit von Nef, Ann. d. Chem. **376**, 112 [1910], hingewiesen.

[2]) In einer ebenfalls am 15. Oktober 1910 bei der Redaktion eingegangenen und in der Sitzung mitgeteilten Abhandlung: »Über die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bei schwachen organischen Säuren und Basen« haben Hr. Roy und ich gezeigt, daß der Widerstand von wäßrigen Lösungen bestimmter organischer Verbindungen bei Berührung mit platinierten Elektroden mit der Zeit abnimmt; wir führten die Erscheinung ganz allgemein auf eine »katalytische« Wirkung des Platinschwarzes zurück. Hr. Geheimrat W. Nernst machte mich aber in liebenswürdigster Weise auf eine Lücke im experimentellen Material aufmerksam. Daher scheint es mir zweckmäßiger, mit der Drucklegung bis nach Ausfüllung dieser Lücke zu warten.

sollten, so benutzten wir Widerstandsgefäße, die ein Evakuieren und Zuschmelzen gestatteten und setzten auch, um biochemische Prozesse wie Gärung nach Möglichkeit zu vermeiden, Toluol hinzu.

Es ergab sich für $^{n}/_{10}$-Lösungen bei 20°: Während der ersten 24 Stunden, in denen der Vorgang der Birotation zu Ende läuft, ist eine Änderung der Leitfähigkeit nicht mit Sicherheit zu konstatieren. Der Zustand einer solchen 24 Stunden alten Traubenzucker-Lösung erleidet unter den subtilen Versuchsbedingungen selbst im Verlauf von 5 Monaten keine wesentlichen Veränderungen.

Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ betrug anfangs 0.032×10^{-4} und stieg bei Gegenwart von Toluol auf 0.095×10^{-4}, bei Abwesenheit von Toluol auf 0.661×10^{-4}; das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ fiel innerhalb der ersten 24 Stunden von + 97.5° auf + 50.0° und während 5 Monaten bei Abwesenheit von Toluol auf + 49.7°.

Demnach ist keine irgend erhebliche Menge des Traubenzuckers in *d*-Fructose oder *d*-Mannose umgelagert[1]), und es ist kein experimenteller Anhaltspunkt für das Auftreten der hypothetischen Enolform $C_4H_9O_4.C(OH):CH(OH)$ gewonnen worden.

Die Arbeit wird fortgesetzt; zunächst soll durch Untersuchung des *Glucosamins*, $C_4H_9O_4.CH(NH_2).CHO$, darüber Aufschluß gewonnen werden, ob das Auftreten von Mutarotation beim Cinchoninon und das Ausbleiben derselben beim Traubenzucker auf die An- oder Abwesenheit eines basischen Stickstoffatoms zurückzuführen ist.

Experimentelles.

Die Widerstandsbestimmungen geschahen nach der Methode von Kohlrausch unter Benutzung einer empfindlichen Meßbrücke von Hartmann & Braun, A.-G., Frankfurt a. M., mit Vergleichswiderständen von 1—10000 Ohm.

Als »blanke« Platinelektroden dienten konzentrische Zylinder mit sehr geringem Abstande (10 mm bezw. 12 mm im Durchmesser, 35 mm hoch). Die »platinierten« Elektroden, zwei vertikal gestellte, rechtwinklige Bleche (Oberfläche 2.5 qcm, Entfernung 1.5 cm) waren nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum platiniert.

Die Kapazitäten der Widerstandsgefäße wurden mittels $^{n}/_{50}$- und $^{n}/_{100}$-Kaliumchloridlösungen bestimmt. Die Versuchstemperatur betrug stets 20°. Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ ist in reziproken Ohm angegeben.

[1]) Nach Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. 1, 987 [1893] ist $[\alpha]_D$ von

d-Glucose = + 52.5°
d-Mannose = + 14.36°
d-Fructose = — 93°.

Das Leitfähigkeitswasser war durch Destillation unter Zusatz von Permanganat und Schwefelsäure, dann unter Zusatz von Barythydrat gereinigt worden. Die Enddestillation geschah in kohlensäurefreier Luft.

Die Gefäße, in denen das Leitfähigkeitswasser aufbewahrt, oder in denen die Messung vorgenommen wurde, waren vorher 3 Tage mit konzentrierter Salzsäure behandelt und dann sorgfältig, zum Schluß mit Leitfähigkeitswasser ausgespült worden.

I. Versuche mit platinierten Elektroden.

Obwohl die Verwendung von platinierten Elektroden nach später zu veröffentlichenden Versuchen (siehe Seite 2967, Fußnote 2) ausgeschlossen ist, haben wir doch die Änderungen im spezifischen Leitvermögen frisch bereiteter Traubenzucker-Lösungen[1]) bei Gegenwart von Platinschwarz verfolgt.

Bei den 6 ersten Versuchen wurde das Widerstandsgefäß durch einen Gummistopfen luftdicht verschlossen. Das benutzte Elektrodenpaar war vorher 15 Stunden mit kathodisch abgeschiedenem Wasserstoff behandelt. An die erste Messungsreihe[2]) schlossen sich die übrigen unmittelbar an. Bei allen 6 Versuchen nahm die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ in gleicher Weise zu; wir führen hier nur den ersten und sechsten Versuch an.

Tabelle 1.

$^n/_{10}$-Traubenzucker-Lösungen; platinierte Elektroden; Versuchstemperatur 20°; die spezifische Leitfähigkeit des Wassers $\varkappa = 1.6 \times 10^{-6}$ bzw. $= 2.07 \times 10^{-6}$ wurde nicht abgezogen.

Zeit in Stunden	$\varkappa$ Versuch I	$\varkappa$ Versuch VI
—	0.056×10^{-4}	0.060×10^{-4}
2	0.193×10^{-4}	0.210×10^{-4}
4	0.333×10^{-4}	0.316×10^{-4}
24	0.886×10^{-4}	0.893×10^{-4}

Nunmehr wurden diese Elektroden mit 50 ccm einer neuen $^n/_{10}$-Traubenzuckerlösung und 1 ccm Toluol nach dem Evakuieren eingeschmolzen. Bei 20° fiel im Verlauf von 5 Monaten $\varkappa$ von 0.046×10^{-4} auf 5.44×10^{-4}, und es stellte sich saure Reaktion auf Lackmus ein ($\varkappa$ des Wassers $= 1.97 \times 10^{-6}$ wurde nicht abgezogen).

[1]) Wir verwandten Traubenzucker Marke »Kahlbaum«.

[2]) Vor jeder Ablesung wurde durch Umschütteln für gute Durchmischung gesorgt.

Die angegebenen Versuche beweisen die »katalytische« Zersetzung des Traubenzuckers durch Platinschwarz. Welche chemische Prozesse sich dabei abspielen, haben wir noch nicht näher verfolgt.

II. Birotation und elektrische Leitfähigkeit.

Wir haben die von Dubrunfaut entdeckte Birotation der Traubenzucker-Lösungen auch auf elektrischem Wege messend verfolgt.

Zunächst stellten wir fest, daß der Rotationsrückgang von platiniertem Platinblech nicht merkbar beeinflußt wird. Wir füllten eine frisch hergestellte $^n/_{10}$-Traubenzucker-Lösung in zwei 2 dcm lange Polarisationsröhren, von denen die eine ein solches Blech (75 mm × 16 mm) enthielt, rasch ein und prüften die Lösungen polarimetrisch.

Tabelle 2.

Zeit in Stunden	$[\alpha]_D^{20}$ ohne Platin	$[\alpha]_D^{20}$ mit platiniertem Blech
—	+ 97.5	+ 97.5
1/2	+ 78 9	+ 80 0
1	+ 70 6	+ 70.6
2	+ 58.1	+ 57.8
3	+ 54.0	+ 53.6
4	+ 52.5	+ 52.3
6	+ 50.5	+ 50.5
24	+ 50.0	+ 50.0
72	+ 50.0	+ 50.0

Die Resultate der Parallelversuche sind also identisch. Vergleichen wir hiermit die Versuche des Abschnittes I, so sehen wir, daß die katalytische Wirkung des Platinschwarzes innerhalb der ersten 24 Stunden wohl elektrisch, aber nicht optisch wahrnehmbar ist.

Bei Benutzung von blanken Elektroden ist während der 24 Stunden, in denen der Vorgang der Birotation zu Ende läuft, eine Änderung in der Leitfähigkeit, wie die Tabelle 3 lehrt, nicht zu konstatieren.

Tabelle 3.

$^n/_{10}$-Traubenzucker-Lösung; blanke Elektroden: Versuchstemperatur 20°; die spezifische Leitfähigkeit des Wassers $\varkappa = 1.6 \times 10^{-6}$ wurde nicht abgezogen.

Zeit in Stunden	K	
	Versuch I	Versuch II
—	0.03388×10^{-4}	0.03386×10^{-4}
4	0.03390×10^{-4}	0.03386×10^{-4}
24	$0 03390 \times 10^{-4}$	0.03389×10^{-4}

III. Dauerversuche im Vakuum mit blanken Elektroden.

Bei den Parallelversuchen der Tabelle 4 wurde eine frisch bereitete $^n/_{10}$-Traubenzucker-Lösung auf ihre Leitfähigkeit geprüft; von dieser Lösung wurden 50 ccm ohne Toluol und 50 ccm unter Zusatz von 1 ccm Toluol in Röhren aus Jenaer Verbrennungsglas, das vorher mit konzentrierter Salzsäure behandelt worden war, nach dem Evakuieren eingeschmolzen, 148 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt und endlich im Widerstandsgefäß mit den oben gekennzeichneten blanken Elektroden bei 20° geprüft; dabei wurde eine Berührung der Elektöden durch Toluol nach Möglichkeit vermieden. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers $\varkappa = 1.97 \times 10^{-6}$ wurde nicht in Abrechnung gebracht.

Tabelle 4.

	Ohne Toluol	Mit Toluol
$\varkappa$ Anfangswert	0.046×10^{-4}	0.046×10^{-4}
$\varkappa$ nach 148 Tagen	0.643×10^{-4}	0.091×10^{-4}
Reaktion auf Lakmus	neutral	neutral
$[\alpha]_D^{20}$ nach 148 Tagen	+ 49.72	—

Die in der Tabelle 5 enthaltenen Werte wurden mit Hilfe eines Widerstandsgefäßes gewonnen, in dem die eben erwähnten blanken Platinelektroden eingeschmolzen waren, und das sich nach oben verjüngte und so nach dem Evakuieren ein leichtes Zuschmelzen gestattete. Das bei dem einen Versuche hinzugesetzte Toluol kam mit den Elektroden nicht in direkte Berührung. Das verwandte Wasser besaß $\varkappa = 1.60 \times 10^{-6}$; kurz bevor es zur Auflösung des Traubenzuckers benutzt wurde, hatte es gesiedet und sich im Vakuum abgekühlt. Die Versuchstemperatur betrug 20°; $\varkappa$ des Wassers wurde nicht in Abrechnung gebracht.

Tabelle 5.

Zeit in Stunden	50 ccm $^n/_{10}$-Traubenzucker-Lösung in vacuo eingeschmolzen	
	ohne Toluol; $\varkappa$ gleich	mit 1 ccm Toluol; $\varkappa$ gleich
—	0.032×10^{-4}	0.032×10^{-4}
120	0.120×10^{-4}	—
240	0.228×10^{-4}	—
480	0.332×10^{-4}	0.045×10^{-4}
960	0.503×10^{-4}	0.059×10^{-4}
1440	0.540×10^{-4}	0.066×10^{-4}
2804	0.603×10^{-4}	0.083×10^{-4}
8560	0.661×10^{-4}	0.095×10^{-4}

469. Theodor St. Warunis: Über die Einwirkung von Phenylsenföl auf Monoisoamylanilin und Diisoamylanilin.

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Obwohl die Darstellung von symmetrisch tetrasubstituierten Thioharnstoffen durch Behandlung von tertiären Aminen mit Phenylsenföl nicht gelingt, findet man in der chemischen Literatur[1]) einen Körper beschrieben, der aus Diisoamylanilin und Phenylsenföl entstehen soll und dem die Konstitution eines symmetrisch diphenylierten und dialkylierten Thioharnstoffs zugeschrieben wird: $CS[N(C_6H_5).(C_5H_{11})]_2$.

Einen Körper von den gleichen Eigenschaften habe ich auch vor Jahren auf die gleiche Weise, die in dem experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich beschrieben wird, erhalten; jedoch habe ich ihn nicht als einen Diisoamyl-diphenyl-thioharnstoff, sondern als einen Diphenyl-monoisoamyl-thioharnstoff angesehen: $CS<^{N(C_6H_5).(C_5H_{11})}_{NH(C_6H_5)}$.

Diese Substanz[2]) ist in Alkalien fast unlöslich und wird durch siedende, konzentrierte Salzsäure in Phenylsenföl und Monoisoamylanilin zerlegt; sie besitzt der Analyse nach die Zusammensetzung eines Monoisoamyl-diphenyl-thioharnstoffs. Mit Anilin erwärmt, liefert sie Diphenylthioharnstoff und Monoisoamyl-anilin.

In quantitativer Weise entsteht nun der gleiche trisubstituierte Thioharnstoff aus Monoisoamylanilin und Phenylsenföl. Ferner bildet er sich auch aus Isoamyl-phenyl-thiocarbaminchlorid und Anilin, wie O. Billeter und Strohl bei ähnlichen Verbindungen nachgewiesen haben:

$$\text{I.}\quad CSCl_2 + NH(C_6H_5)(C_5H_{11}) = CSCl.N(C_6H_5)(C_5H_{11}) + HCl,$$

$$\text{II.}\quad CSCl.N(C_6H_5)(C_5H_{11}) + 2NH_2.C_6H_5 = CS<^{N(C_6H_5)(C_5H_{11})}_{NH.C_6H_5} + HCl, H_2N.C_6H_5.$$

Bringt man etwas von dem durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Diisoamylanilin oder auf Monoisoamylanilin enthaltenen Thioharn-

[1]) Atti del VI. Congresso internationale di chimica applicata. Terzo Volume. S. 64 (A. C. Christomano).

[2]) Es ist merkwürdig, worauf der Verfasser der kleinen Notiz seine Ansicht über die Zusammensetzung und die Konstitution dieses Thioharnstoffs gegründet hat. Die Eigenschaften sind gar nicht angegeben, während die als »berechnet« und »gefunden« angeführten Analysenzahlen absolut nicht der aufgestellten Formel entsprechen, aber auch nicht der meinigen: Berechnet: C 78.40, N 7.095 %, gefunden C 78.80, N 6.98 %, während die prozentische Zusammensetzung des Diisoamyl-diphenyl-thioharnstoffs C 75.00, N 7.60 % und des Diphenyl-monoisoamyl-thioharnstoffs C 72.48, N 9.39 % ist.

stoff in einem Reagensglas mit einigen Tropfen Benzophenonchlorid zusammen und erwärmt vorsichtig mit freier Flamme, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv rot und die Schmelze löst sich in Benzol oder Chloroform mit der gleichen Farbe auf. Die blaue Farbe der Schmelze und der Lösung, die L. Tschugaeff[1]) bei den Verbindungen beobachtet hat, welche die Atomgruppe CS (Thiocarbonyl) und NH_2 resp. NH in unmittelbarer Nähe enthalten, kam demnach nicht zum Vorschein. Die Reaktion bleibt auch bei sämtlichen trisubstituierten Thioharnstoffen aus, die Tschugaeff aber nicht untersucht hat. Darum spricht diese negativ ausfallende Reaktion nicht gegen die angestellte Formel des Thioharnstoffs.

Um zu entscheiden, ob der bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Diisoamyl-anilin gebildete Körper seine Entstehung dem Monoisoamyl-anilin verdankt, welches als Verunreinigung des Diisoamylanilins vorhanden ist, oder ob er aus Diisoamyl-anilin durch Abspaltung einer Isamylgruppe unter dem Einfluß des Phenylsenföls entsteht, habe ich verschiedene für rein gehaltene Diisoamylanilin-Präparate der Einwirkung von einer kleinen Quantität von Phenylsenföl unterworfen und nach der Abscheidung des Thioharnstoffs durch Filtration destilliert. Das so erhaltene, von Monoisoamylanilin freie Diisoamylanilin-Präparat gab beim Erwärmen mit der berechneten Menge von Phenylsenföl nicht mehr den in dem experimentellen Teil beschriebenen Thioharnstoff. Als ich aber der obigen Mischung 1 % Monoisoamylanilin hinzufügte, beobachtete ich wieder die Bildung des Thioharnstoffs.

Aus den obig angeführten Tatsachen geht hervor, daß der bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Diisoamylanilin erhaltene Körper[2]) die Formel $CS{<}^{N(C_6H_5)(C_5H_{11})}_{NH(C_6H_5)}$ besitzt, und daß er seine Entstehung dem Monoisoamylanilin verdankt, welches als Verunreinigung des Diisoamylanilins angesehen werden muß.

Einwirkung von Phenylsenföl auf Diisoamylanilin.

135 g Phenylsenföl und 238 g Diisoamylanilin[3]), erhalten aus Isoamylanilin und Isoamylbromid bei 100°, wurden zusammengebracht und stehen gelassen. Schon nach einigen Tagen, besonders beim Reiben, wurden Krystalle beobachtet, die sich immer mehr vermehrten. Nach ca. 1 Monat war die Reaktion zu Ende.

Die aus prächtigen, großen, durchsichtigen, farblosen Nadeln bestehenden Krystalle wurden abfiltriert, auf poröse Teller gebracht und aus absolutem

[1]) Diese Berichte 35, 2482 [1902]. [2]) loc. cit.

[3]) Hofmann, Ann. d. Chem. 74, 155. Es wurden auch frisch destillierte Präparate des Handels benutzt.

Alkohol umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper ist in Alkalien und Wasser unlöslich, in Benzol, Äther und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Es sublimiert bei ca. 240—250°.

Mit konzentrierter Salzsäure wird er schon unterhalb der Siedetemperatur in Phenylsenföl und Monoisoamylanilin zerlegt.

Zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, zeigte die Substanz den Schmp. 107.5° an. Ausbeute 6 g.

0.2100 g Sbst.: 0.1659 g $BaSO_4$. — 0.2230 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 760 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.1630 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{22}N_2S$. Ber. S 10.74, N 9.39.
Gef. » 10.84, » 9.20.

Eiwirkung von Phenylsenföl auf Monoisoamylanilin.

13.5 g (1 Mol.) Phenylsenföl und 16.3 g (1 Mol.) Monoisoamylanilin, wiederholt durch Destillation gereinigt, wurden zum Sieden erhitzt und dann stehen gelassen. Nach einigen Stunden erstarrte das Reaktionsgemisch zum Krystallbrei. Durch Trocknen auf Tonteller und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde ein Körper erhalten, der bei 107.5° schmolz und alle Eigenschaften des oben beschriebenen Thioharnstoffs besaß.

0.3000 g Sbst.: 0.2361 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{22}N_2S$. Ber. S 10.74. Gef. S 10.80.

Einwirkung von Anilin auf Diphenyl-monoisoamyl-thioharnstoff.

29.8 g (1 Mol.) Diphenyl-monoisoamyl-thioharnstoff und 9.5 g (1 Mol.) Anilin wurden mit freier Flamme zum Sieden erhitzt und dann stehen gelassen. Nach einigen Stunden erstarrte die ganze Reaktionsmasse zu schönen Krystallen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Tonteller gebracht und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Der erhaltene Körper (Diphenylthioharnstoff) krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättern, schmilzt bei 151°, löst sich in Wasser kaum, in heißem Alkohol leicht und sublimiert bei ca. 210°. Beim Schmelzen mit Benzophenonchlorid färbt er sich intensiv blau, und die Schmelze löst sich in Benzol mit schöner blauer Farbe auf[1]).

0.3110 g Sbst.: 0.3142 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}SN_2$. Ber. S 14.00. Gef. S 13.89.

Einwirkung von Anilin auf Isoamyl-phenyl-thiocarbaminchlorid.

Die wäßrige Lösung des salzsauren Monoisoamylanilins (1 Mol.) wurde mit 1 Mol. von in Chloroform gelöstem Thiocarbonylchlorid geschüttelt. Durch Neutralisation der frei gewordenen Säure und erneutes Schütteln wurde die Reaktion zu Ende geführt. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms

[1]) Dabei möchte ich bemerken, daß die Tschugaeffsche Reaktion, Benzophenonchlorid-Reaktion, zum Nachweis von Spuren Diphenylthioharnstoffs angewandt werden kann.

bald zur bräunlichen Krystallmasse erstarrende Chlorid[1]) wurde mit Anilin (2 Mol.) erwärmt, wobei die beiden Komponenten sich umsetzen; so entsteht der Monoisoamyldiphenylthioharnstoff in kleiner Quantität neben dem Chlorhydrat des angewandten Anilins (vergl. die Gleichung II in der Einleitung).

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, stellt diese Verbindung vollkommen farblose Nadeln dar, die bei 107.5° schmelzen und alle Eigenschaften des Monoisoamyl-diphenyl-thioharnstoffs zeigen.

0.2551 g Sbst.: 0.1968 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{22}N_2S$. Ber. S 10.74. Gef. S 10.54.

Dabei muß betont werden, daß neben dem Monoisoamyl-diphenyl-thioharnstoff auch Diphenyl-thioharnstoff entsteht; wendet man einen Überschuß von Anilin an, so läuft man Gefahr, den erwünschten Körper nicht zu erhalten.

Anhang.

Über die Bestimmung des Schwefels in Nichtelektrolysen durch ein Schmelzverfahren.

Von den Methoden des Schmelzens oder Erhitzens der schwefelhaltigen organischen Substanzen mit oxydierenden Zusätzen wird diejenige von Asbóth[2]) gegenwärtig in den Laboratorien ausschließlich benutzt. Sie besteht in der Benutzung von Natriumsuperoxyd und calcinierter Soda zur Aufschließung der fraglichen organischen Substanz.

Bei Gelegenheit meiner oben mitgeteilten Arbeit habe ich ein Verfahren zur Schwefelbestimmung ausgearbeitet, welches mir sehr gute Resultate in kurzer Zeit lieferte. Es basiert, ebenso wie die von Asbóth[2]) beschriebene Methode, auf der Anwendung von Natriumsuperoxyd, das zuerst von Hoehnel-Kasser benutzt wurde, und schwefelsäurefreiem Kaliumhydroxyd.

In einem geräumigen Silbertiegel werden 0.2—0.4 g fein gepulverte Substanz mit einer Mischung von 10 g fein gepulverten, schwefelsäurefreien Kaliumhydroxyds und 5 g Natriumsuperoxyds innigst gemischt und die Mischung im Trockenschrank (75—85°) erwärmt. Der Tiegel muß dabei bedeckt sein, und die Temperatur des Schrankes darf nicht höher gehen. Wenn die Mischung zusammensintert und zu schmelzen beginnt, erhitzt man den Tiegel mittels einer kleinen Flamme, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist, und

---

[1]) Durch Behandlung des chloridhaltigen Reaktionsgemisches mit Alkohol in der Hitze habe ich nicht das erwartete Isoamyl-phenyl-thiocarbaminoxyd, wie es Billeter bei ähnlichen Verbindungen nachgewiesen hat, erhalten, sondern ein schwefel- und chlorhaltiges Produkt, welches bei 78° schmolz. Über diesen Körper, der nicht in den Rahmen dieser Arbeit fällt, sowie über die Einwirkung von Thiophosgen und Phosgen auf Phenylhydrazin, Hydrazin und Hydroxylamin gedenke ich nächstens zu berichten.

[2]) Chem.-Ztg. 19, 2040 [1895].

hält sie in diesem Zustande einige Zeit. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit bromhaltiger Salzsäure angesäuert und oxydiert und so lange gekocht, bis der Bromgeruch verschwunden ist. In der so gewonnenen Lösung kann man die Schwefelsäure bestimmen.

In 2 Stunden kann man die ganze Schwefelbestimmung ausführen.

Aus dem Warunisschen Privatlaboratorium zu Athen.

470. Richard Willstätter und Carl Cramer: Über Anilinschwarz. IV.

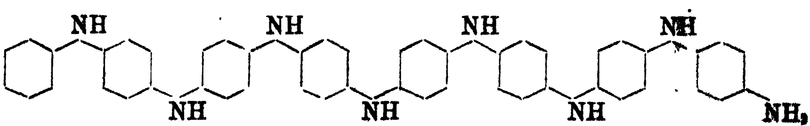
(XXIV. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Stufenweise Reduktion.

In den Untersuchungen[1]) über Anilinschwarz wird durch die fast quantitative Oxydation zum Benzochinon bewiesen, daß der Farbstoff nur *para*-substituierte Benzolkerne enthält. Da bei der Hydrolyse durch Mineralsäure ein Achtel des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, ist das Anilinschwarz aus acht Molekülen Anilin durch *para*-Kondensation gebildet. Die verschiedenen Oxydationsstufen von Schwarz leiten sich daher von der Leukobase ab:



deren wasserstoffärmere Derivate

dreifach chinoides Anilinschwarz, $(C_6H_{4^1/_2}N)_8 = C_{48}H_{36}N_8$, und
vierfach chinoides Anilinschwarz, $(C_6H_{4^1/_4}N)_8 = C_{48}H_{34}N_8$, sind.

Die beiden Oxydationsstufen, die man kurz als Anilin- und Oxydationsschwarz bezeichnen kann, unterscheiden sich im Verhalten gegen Chlorwasserstoff. Die vierfach chinoiden Verbindungen addieren ein Molekül Chlorwasserstoff im Kern, die dreifach chinoiden nicht.

Die Richtigkeit dieser Theorie haben wir durch die Reduktion der verschiedenen Stufen und Sorten von Anilinschwarz geprüft.

Als Reduktionsmittel eignet sich sehr gut Phenylhydrazin, das schon bei den verschiedensten Verbindungen, Chinonen, Azo-,

[1]) I. Diese Berichte 40, 2665 [1907]; II. diese Berichte 42, 2147 [1909]; III. diese Berichte 42, 4118 [1909].

Nitro-, Nitrosokörpern u. a. oft angewandt worden ist. Um den Gang der Reduktion zu verfolgen, haben wir eine Methode der quantitativen Bestimmung[1]) von Chinon- und Azogruppen ausgearbeitet und an einfacheren Beispielen erprobt. Wir reduzieren mit dem Carbamat des Phenylhydrazins in Kohlensäure-Atmosphäre bei bestimmten Temperaturen und messen den entbundenen Stickstoff.

Bei allen Verbindungen der Anilinschwarz-Gruppe erfolgt die Reduktion in scharf getrennten Phasen. Bei dreifach chinoidem Schwarz, dem Bichromatschwarz, beobachtet man den ersten Schritt der Reduktion durch Phenylhydrazincarbamat bei 30—45°, dann kommt beim weiteren Erhitzen eine Pause, bis bei etwa 80° eine zweite und bei über 120° eine dritte Phase der Reduktion erscheint. Die dunkelblaue Base geht in ein schön hellblaues, dann in ein graues, endlich in ein farbloses Produkt über. Die Leukobase wird durch Luftsauerstoff bei Gegenwart einer kleinen Menge Ferrosalz wieder in ein dreifach chinoides Schwarz zurückverwandelt, das in seinem Verhalten bei der Reduktion mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmt. Das vierfach chinoide Oxydationsschwarz verhält sich ähnlich, nur lassen sich hier vier Stufen der Reduktion festhalten.

Alle Präparate, nämlich dreifach und vierfach chinoides Schwarz und die hydrolysierten Anilinschwarz-Stufen, verbrauchen in der ersten Phase der Reduktion ein Molekül Wasserstoff, berechnet für das Molekül des Farbstoffs mit 48 Atomen Kohlenstoff. Das Resultat könnte auch gedeutet werden als Reduktion von zwei Molekülen mit C_{24} zu einem Chinhydron; aber dem steht die wesentliche Aufhellung der Farbe bei der Reduktion entgegen und der Verbrauch von drei Molekülen Wasserstoff für Bichromatschwarz bis zum Ende der Reduktion.

Der Wasserstoffverbrauch in der ersten Stufe der Reduktion ist eine Bestimmung des Molekulargewichts auf chemischem Wege. Sie bestätigt das Ergebnis der früher ausgeführten chemischen Molekulargewichtsbestimmung, die auf der Abspaltung von Ammoniak durch Schwefelsäure beruhte.

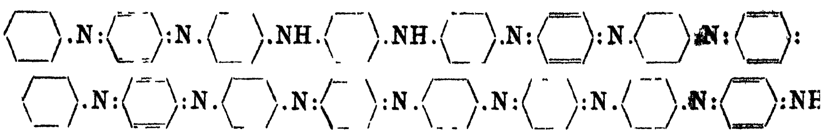
Alle Resultate dürfen daher auf das Molekül mit 48 Atomen Kohlenstoff bezogen werden.

Bei der quantitativen Reduktion erfordern dreifach chinoides Anilinschwarz und sein hydrolysiertes Derivat sechs Atome, die ver-

[1]) Auch eine quantitative Reduktion mittels Phenylhydrazin durch Messung des entbundenen Stickstoffs ist schon bekannt, nämlich die Bestimmung der Nitrosogruppe nach R. Clauser (diese Berichte 34, 889 [1901]; R. Clauser und G. Schweitzer, diese Berichte 35, 4280 [1902]). Wir haben für das Verfahren eine zweckmäßigere Form gesucht, um die Reduktionsphasen bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen.

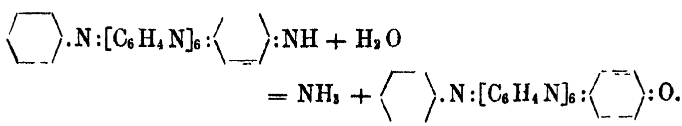
schiedenen Präparate von vier fachchinoidem Oxydationsschwarz acht Atome Wasserstoff.

Hieraus folgt, daß diese Stufen von Schwarz drei und vier chinoide Kerne enthalten gemäß den Formeln:



Die von H. Bucherer[1]) vorgeschlagene Formel von Anilinschwarz bietet auch mit ihren denkbaren Modifikationen keine Möglichkeit, das Molekül C_{48} mit vier chinoiden Kernen darzustellen.

Auch unsere Annahme findet Bestätigung, daß bei der Einwirkung von Mineralsäure und beim Überoxydieren Sauerstoff durch Hydrolyse der endständigen Iminogruppe in das Anilinschwarz eintritt:



Hydrolysiertes Anilin- und Oxydationsschwarz verbrauchen bei der Reduktion genau so viel Wasserstoff als die sauerstofffreien Farbstoffe, aus welchen sie gebildet sind. Wie im allgemeinen die Chinone weniger reaktionsfähig sind als die Chinonimine, so sind die hydrolysierten Schwarzpräparate viel widerstandsfähiger gegen das Reduktionsmittel als die sauerstofffreien. Da überdies vierfach chinoides Anilinschwarz beständiger ist als dreifach chinoides, so ist das vierfach chinoide hydrolysierte Schwarz, das wir in der letzten Arbeit als das vollkommenste Anilinschwarz bezeichnet haben, von allen untersuchten Präparaten am schwersten zu reduzieren. Noch bei Temperaturen über 150°, bei welchen die beginnende Selbstreduktion des Phenylhydrazins die quantitative Beobachtung der Reduktion vereitelt, ist es erst zur zweifach chinoiden Stufe reduziert; ohne einen besonderen Kunstgriff hätte sich die Reduktion nicht zu Ende führen lassen.

Sehr merkwürdig sind die Unterschiede zwischen den nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparaten ein- und derselben Stufe von Oxydationsschwarz. Greensches Schwarz, gewonnen durch Oxydation von Anilinsalz bei Gegenwart von Kupfervitriol und Phenylendiamin mit Luftsauerstoff, wird weit leichter reduziert als vierfach chinoides Chloratschwarz. Man könnte an der Identität der beiden

[1]) Diese Berichte 40, 3412 [1907].

Präparate zweifeln. Aber es ist am wahrscheinlichsten, daß das Oxydationsschwarz nach der Methode von Green eine kleine Beimischung enthält, welche katalytisch die Reduktion beeinflußt. Dieser Einfluß ist so bedeutend, daß es sogar mit einer Spur von Greenschem Schwarz gelingt, die Reduktion bei den anderen Sorten von Schwarz zu katalysieren. Auf diese Weise können wir die Reduktionstemperaturen wesentlich erniedrigen und auch die an sich mit unserer Methode nicht reduzierbaren Farbstoffpräparate glatt reduzieren. Wir nennen dieses Verfahren »katalysierte Reduktion«.

Es wird hierdurch verständlich, daß die verschiedenen Präparate von Anilinschwarz sich nicht nur zu Beginn der Reduktion, sondern in mehreren Fällen bis zum Ende ungleich verhalten, obwohl sie durch die Reduktion identisch werden sollten. Die katalytisch wirkenden Beimischungen sind wahrscheinlich daran schuld, daß die Stoffe nach den Umwandlungen noch ihre Geschichte haben.

Die folgende Tabelle veranschaulicht die Ergebnisse der Reduktion, indem sie den chinoiden Zustand der Anilinschwarz-Stufen bei der Behandlung mit Phenylhydrazin für verschiedene Temperaturen angibt.

Zahl der chinoiden Kerne.

	Anfangszustand	50°	100°	150°	katalys. Red. 150°
Bichromatschwarz	3	2	1	0	—
hydrolysiertes Bichromatschwarz . .	3	3	2	1	0
Schwarz nach Green	4	3	1	0	—
hydrolysiertes Greensches Schwarz	4	4	3	0	—
Chloratschwarz	4	3	2	0	—
hydrolysiertes Chloratschwarz . . .	4	4	3	2	0

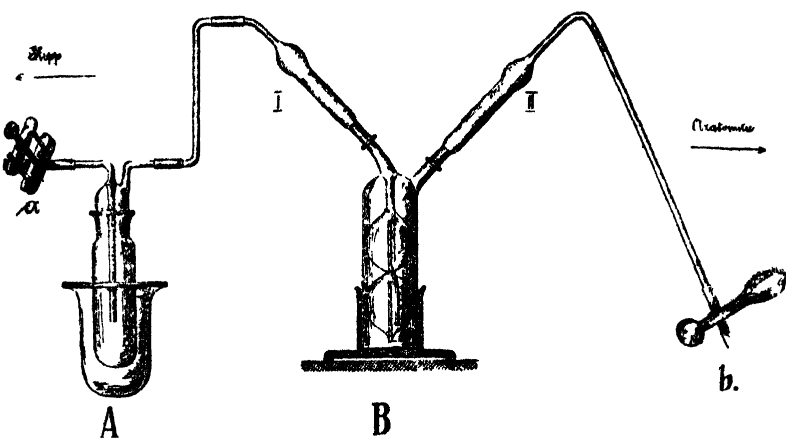
Experimenteller Teil.

I. Methode der quantitativen Bestimmung von chinoiden und Azogruppen mit Phenylhydrazin-carbamat.

Als Reduktionsmittel dient das von E. Fischer[1]) beschriebene Carbamat des Phenylhydrazins (phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin). Während es an der Luft zersetzlich ist, hält es sich wochenlang in gut verschlossenem, mit Kohlensäure gefülltem Gefäß, wenn man jedesmal nach dem Öffnen der Flasche die Luft wieder verdrängt Das Carbamat sintert und schmilzt bei ungefähr 78° unter Entwicklung von Kohlensäure. Es ist schon bei Temperaturen weit unter

[1]) Ann. d. Chem. 190, 123 [1877].

dem Schmelzpunkt (z. B. 35—40°) anwendbar, da es im Gemisch mit festen Stoffen reduzierend zu wirken vermag. Vor dem Phenylhydrazin, dessen Anwendung im Kohlensäurestrom mit Schwierigkeiten[1]) verknupft ist, hat die Kohlensäureverbindung den Vorzug, daß die Reaktion im allgemeinen nicht zu früh und nicht zu heftig erfolgt. Die Reduktion wird in einem 25-ccm-Gläschen (*A* der Figur) mit gut aufgeschliffenem Helm ausgeführt. Wir füllen zuerst ca. 1 g Phenylhydrazincarbamat ein, darauf die gewogene Substanz, sodann wieder ca. 1 g Carbamat. Durch Bewegen des Glases wird die Substanz mit dem Reagens vermengt, endlich schütten wir noch mehr Phenylhydrazinverbindung auf und stampfen sie mit einem Glasstopfen ein wenig fester. Darauf verbindet man das Helmgläschen, dessen Schliff mit einer Spur Phenylhydrazin gedichtet werden kann, auf der einen



Seite mit einem Kohlensäure-Entwickler, auf der anderen mit dem Absorptionsgefäß (*B* der Figur). Dieses ist einem bei der Elementaranalyse gebräuchlichen Kaliapparat ähnlich, nur trägt es auf beiden Seiten Ansatzröhrchen. Das an der Eintrittsstelle (I) ist mit wasserfreier Oxalsäure beschickt, um Phenylhydrazin-Dämpfe zu binden, das Rohrchen am Ende (II) wird locker mit einem Absorptionsmittel für saure Dämpfe z. B. mit einem Gemisch von Eisenoxyd und Glaswolle gefüllt. Der Absorptionsapparat selbst dient zum Zurückhalten von

[1]) Bei Chinoiden, die zu leicht, nämlich schon beim Vermischen mit Carbamat reagieren, haben wir mit Phenylhydraziu selbst reduziert. Wir ließen es nach dem Füllen der Apparatur mit Kohlensäure durch einen in den Helm von *A* eingesetzten Tropftrichter zufließen, dessen Rohr vom Hahn abwärts mit Xylol gefüllt war.

Benzol[1]), er enthält konzentrierte Schwefelsäure mit einem Gehalt von nur 2.5 Vol.-Proz. Salpetersäure. An diesen Apparat wird ein Azotometer angeschlossen.

Wir verdrängen in 3—4 Minuten die Luft aus dem Apparat, schließen den Quetschhahn *b* vor dem Azotometer und lassen die Kalilauge dieses anfüllen. Dann wird mit Hahn *a* die Kohlensäure abgestellt und *b* geöffnet. Durch Anheizen eines Paraffinölbades bringt man das Helmglas mit der Mischung auf die Reaktionstemperatur und beobachtet den Gang der Gasblasen im Azotometer. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird bis zum Verschwinden der Blasen im Azotometer Kohlensäure eingeleitet. Eine Reduktion dauert einige Minuten, 2 Minuten bei einem einfacheren Chinon, 10 Minuten bei Anilinschwarz, wenn eine Reduktionsphase vorsichtig ermittelt werden soll. Die ganze Bestimmung erfordert 20—40 Minuten. Besonders gut sind die Reaktionen über dem Schmelzpunkt des Carbamats zu verfolgen; die Kohlensäure aus der Verbindung drängt den Stickstoff bis ins Azotometer; in der Schmelze beobachtet man leicht die Gasentwicklung.

Die Methode war in allen untersuchten Fällen bis 150—160° brauchbar, nur manchmal darüber hinaus bis 180—200° (Azoanilin, Stilbenchinon). Im allgemeinen beginnt bei 160° in erheblichem Maß die Selbstzersetzung des Phenylhydrazins[2]). Sie scheint in den Ausnahmsfällen, welche noch bei höheren Temperaturen scharfe Endwerte ergeben, katalytisch verlangsamt, in anderen Fällen aber katalytisch beschleunigt zu werden. Dies ist sehr deutlich der Fall beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Aminophenol auf 150°; Azophenol, das bei 150° Aminophenol bildet, kann daher nicht mit der Methode bestimmt werden.

In kleinem und konstantem Maße scheint auch schon zwischen 100° und 150° Phenylhydrazin sich unter Stickstoff-Entwicklung zu zersetzen. Wir finden nämlich bei blinden Versuchen mit Phenylhydrazincarbamat in der erforderlichen Versuchszeit bei 100—150° 0.6 ccm, unter 100° dagegen keinen Stickstoff. Für Versuche über 100° führen wir daher eine Korrektur ein, indem wir von den ab-

---

[1]) Zur Absorption von Benzol-Dampf bei der Bestimmung des Stickstoffs aus Phenylhydrazin haben schon F. Kaufler und W. Smith (Chem. News **93**, 83 [1906]) Salpeterschwefelsäure angewandt, und zwar eine Zehnkugelröhre mit einem Gemisch molekularer Mengen von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure nebst einer Waschflasche mit Wasser.

[2]) Diese Selbstreduktion hat R. Walther (Journ. f. prakt. Chem. [2] **53**, 433, 471 [1896]) beobachtet; er findet ihren Beginn erst bei vierstündigem Erhitzen im Autoklaven auf 300°.

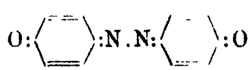
gelesenen Stickstoffvolumen 0.6 ccm subtrahieren; bei den folgenden Angaben ist die Korrektur vorgenommen.

Berechnung. Ein Molekül verbrauchten Wasserstoffs entspricht einem Molekül entbundenen Stickstoffs. Eine chinoide Gruppe liefert 1 Molekül, eine Azogruppe 2 Moleküle Stickstoff. Wir geben als Resultat den gefundenen Stickstoff an in Gewichtsprozenten der angewandten Substanz $\left(\frac{\text{Stickstoff in g}}{\text{Substanz in g}} \cdot 100\right)$ und bezeichnen ihn als »Stickstoffzahl«.

Die Methode ist hauptsächlich für die Bestimmung chinoider Gruppen anwendbar, außerdem für die Analyse mancher Azoverbindungen. Eine besonders nützliche Anwendung findet sie zur Beobachtung stufenweiser Reduktion. Manche Chinone geben mit Phenylhydrazin in einer ersten Phase Chinhydrone, gewisse stickstoffhaltige chinoide Verbindungen liefern zuerst Azokörper, andere Hydrazoverbindungen, dann deren Spaltungsprodukte. In mehrfach chinoiden Verbindungen läßt sich ein chinoider Kern nach dem anderen quantitativ bestimmen.

Beispiele.

1. Stilben-chinon[1]). Bei 70—80° tritt die Reduktion zum Chinhydron ein, die Schmelze ist dunkelbraun. Die zweite Phase, Reduktion zum Dioxystilben, beginnt erst über 150°.

2. Chinonazin[2]),  Da die Substanz zu leicht mit dem Carbamat reagiert, wurde sie mit Xylol vermischt und durch Zugabe von Phenylhydrazin in den geschlossenen Apparat reduziert. Die Reduktion bis zum *p*-Azophenol war bei 120° beendigt.

3. *p*-Azoanilin. Die Reduktion erfolgt erst bei 180—200°.

4. Carboxäthyloxy-azobenzol[3]), $C_6H_5.N_2.C_6H_4.O.CO_2C_2H_5$, reduziert bei 130—150°.

5. Chinon-carboxäthyl-phenylhydrazon[4]),
$O:C_6H_4:N.N(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$.

6. α-Naphthochinon-carboxäthyl-phenylhydrazon[5]),
$O:C_{10}H_6:N.N(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$.

7. α-Naphthochinon-carbonamid-phenylhydrazon[5]),
$O:C_{10}H_6:N.N(C_6H_5)(CONH_2)$.

[1]) Th. Zincke und S. Münch, Ann. d. Chem. **335**, 157 [1904].

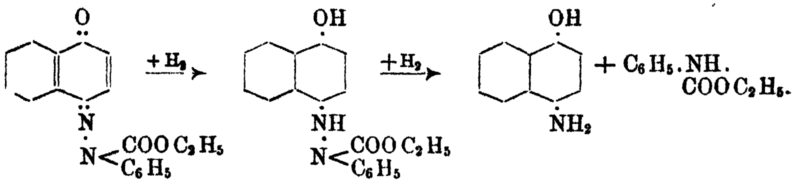
[2]) R. Willstätter und M. Benz, diese Berichte **39**, 3482 [1906].

[3]) R. Willstätter und H. Veraguth, diese Berichte **40**, 1436 [1907].

[4]) R. Willstätter und H. Veraguth, loc. cit.

[5]) Unveröffentlicht. László Pogány, Zur Kenntnis der Chinonhydrazone und Oxyazoverbindungen. Inaug.-Diss. Zürich 1909.

Diese drei Chinon-acylhydrazone reagieren in zwei Stufen. Bei gelinder Wärme werden sie zu hydrochinoiden Derivaten reduziert, nach einer Steigerung der Temperatur werden diese acylierten Hydrazoverbindungen gespalten; z. B.



Substanz	Reduktions-temperatur °	Angewandt g	Stickstoff ccm	t°	Bar	Stickstoffzahl gefunden	Stickstoffzahl berechnet	Reduktionsstufe
1	110	0.1124	7.4	18	728	6.65	6.66	Chinhydron
1	110	0.0966	7.4	15	717	6.69	6.66	»
1	110	0.0959	6.6	16	719	6.86	6.66	»
1	180	0.0827	10.4	16	734	13.26	13.32	Dioxystilben
2	120	0.1003	12.2	15	724	13.04	13 20	Azophenol
2	120	0.1031	13.1	18	716	13.11	13.20	»
3	200	0.0978	24.4	17	729	26.93	26.41	Phenylendiamin
3	200	0.0982	24.4	16	724	26 75	26.41	»
4	150	0.1180	23.0	17	709	20 42	20.72	2 Mol. Amin
5	110	0.1058	10.0	17.5	727	10.38	10.36	Hydrazoverbindung
5	110	0.1069	10.1	16	726	10.46	10.36	»
5	180	0.1046	19.8	15	727	20.41	20.72	2 Mol. Amin
6	80	0.1007	8.1	15	715	8.81	8.75	Hydrazoverbindung
6	150	0.1994	31.4	20	722	17.01	17.50	2 Mol. Amin
6	150	0.0913	14.7	16	723	17.03	17.50	» »
7	60	0.1005	9.3	16	724	10.21	10.11	Hydrazoverbindung
7	110	0.1001	19.2	16	728	20.51	20.21	2 Mol. Amin
7	110	0.1006	19.5	18	723	20 52	20.21	» »

II. Reduktion von Anilinschwarz.

1. Von dreifach chinoidem Schwarz (Bichromatschwarz).

Das Anilinschwarz beginnt mit Phenylhydrazin schon bei Zimmertemperatur unter Erwärmung zu reagieren, mit dem Carbamat tritt die erste Phase der Reduktion erst bei 30—35° ein und ist bei 45° beendigt. Im Intervall 45° bis über 65° erfolgt keine Reduktion, erst bei 75—85° geht sie einen Schritt weiter. Dann muß man die Temperatur von 90° bis über 120° steigern, um zwischen 120—150° die letzte Phase der Reduktion zu bewirken. Hiernach steht die Gasentwicklung still bis zu der langsamen Zersetzung des Phenylhydrazins.

Das Bichromatschwarz ist als Base dunkelblau. Sein zweifach chinoides Reduktionsprodukt ist schön hellblau, das einfach chinoide grau, und die Leukobase wird weiß erhalten.

Die angewandten Präparate enthalten 0.18 und 0.17% Asche.

Bei 45°: 0.2012 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 723 mm). — 0.2010 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 719 mm). — Bei 100°: 0.2013 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 719 mm). — 0.2011 g Sbst.: 14.4 ccm N (16.5°, 717 mm). — 0.2032 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 709 mm). — Bei 150°: 0.2000 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 726 mm). — 0.1997 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 719 mm).

45°	N-Zahl. Gef. 3.96, 3.90.	Ber. 3.87 für Reduktion von 1 Kern
100°	» » 7.78, 7.60, 7.86.	» 7.73 » » » 2 Kernen
150°	» » 11.57, 11.63.	» 11.60 » » » 3 Kernen

2. Von hydrolysiertem dreifach chinoidem Schwarz.

Das hydrolysierte Anilinschwarz haben wir durch eintägiges Erhitzen von Bichromatschwarz mit 17-prozentiger Schwefelsäure auf 200° im Schüttel-Schießofen gewonnen; in Übereinstimmung mit der Angabe von Willstätter und Dorogi wurde ein Achtel des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten.

1.8547 g Anilinschwarzbase lieferten 26.65 ccm $^n/_{10}$-NH_3, berechnet 25.50 ccm. — 1.8075 g lieferten 24.24 ccm $^n/_{10}$-NH_3, berechnet 24.83 ccm.

Das hydrolysierte Schwarz ist bis etwa 80° gegen Phenylhydrazin beständig. Dann erst erfolgt die Reduktion eines Kernes und nach einer großen Pause zwischen 130° und 150° die eines zweiten Kernes. Das gebildete einfach chinoide Derivat läßt sich erst bei der Temperatur der Selbstzersetzung des Phenylhydrazins weiter reduzieren. Hingegen bewirkt die Beimischung einer Spur von Greenschem Schwarz, daß bei 150° die Reduktion quantitativ fortschreitet bis zur Leukobase.

Das Präparat enthielt 0.24% Asche.

Bei 100°: 0.0996 g Sbst.: 3.8 ccm N (19°, 728 mm). — Bei 150°: 0.0996 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 728 mm). — 0.1001 g Sbst.: 7.4 ccm N (19°, 729 mm). — 0.0999 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 729 mm). — Katalys. Red. 150°: 0.1003 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 724 mm). — 0.1010 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 725 mm).

100°	N-Zahl. Gef. 3.52.	Ber. 3.87 für Redukt. von 1 Kern
150°	» » 7.25, 7.45, 7.68.	» 7.73 » » » 2 Kern
Katalys. Red. 150°	» » 11.01, 11.88.	» 11.60 » » » 3 Kern

3. Von vierfach chinoidem Schwarz.

a) Von Chloratschwarz.

Das Oxydationsschwarz ist nach der Vanadin-Chlorat-Methode bei Zimmertemperatur dargestellt und zur Erzielung chlorfreier Präparate nach sechs Stunden isoliert worden. Zur Befreiung von Asche wurde es zweimal einen Tag mit 2-*n*. Schwefelsäure geschüttelt und vier bis

fünfmal ausgekocht und zur Umwandlung in die Schwarzbase mit konzentriertem und mit 2-*n*. Ammoniak erhitzt.

Zwei Präparate enthielten 0.26 und 0.25% Asche.

0.1016 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 721 mm). — 0.1014 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 725 mm).

$C_6H_{4^1/_4}N$. Ber. N 15.51. Gef. N 15.22, 15.19.

Bei diesem Oxydationsschwarz tritt die erste Phase der Reduktion bei 35—40° und nach einer Pause von 50—80° die zweite Phase bei 80—110° ein. Dann folgt ein kurzes, aber deutliches Intervall, und bei 120—150° findet die Reduktion der beiden letzten chinoiden Kerne mitsamt statt.

Durch Vermischen von Chloratschwarz mit einer Spur von Greenschem Schwarz wird die Temperatur der partiellen Reduktion nicht, die der vollständigen Reduktion aber auf 130° herabgesetzt.

Das Chloratschwarz ist dunkelviolett, seine Reduktionsprodukte zeigen keine so reine Färbung wie die von Bichromatschwarz. Die Farbe geht über trübes Blau in Braun und schließlich in helles bräunliches Grau über.

Bei 50°: 0.1003 g Sbst.: 3.6 ccm N (16°, 720 mm). — 0.2023 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 717 mm). — Bei 110°: 0.0998 g Sbst.: 7.6 ccm N (16°, 724 mm). — 0.1002 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 727 mm). — Katalys. Red.: 0.1019 g Sbst.: 7.6 ccm N (15°, 725 mm). — Bei 150°: 0.1988 g Sbst.: 29.0 ccm N (17°, 716 mm). — 0.1002 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 724 mm). — 0.1002 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 724 mm). — 0.2002 g Sbst.: 29.0 ccm N (15°, 708 mm). — Katalys. Red. 130°: 0.1008 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 725 mm).

50°	N-Zahl. Gef. 3.94, 3.98.	Ber. 3.88 für Redukt. von 1 Kern
110°	» » 7.74, 7.78, 7.63.	» 7.75 » » » 2 Kernen
150°	» » 15.57, 15.57, 15.64, 15.40.	» 15.51 » » » 4 Kernen
Katalys. Red. 130°	» » 15.42.	» 15.51 » » » 4 Kernen

b) Von Greenschem Schwarz.

Dieses nach der Angabe von Willstätter und Dorogi bei Zimmertemperatur bis zu 30° dargestellte Oxydationsschwarz ist gegen verdünnte Mineralsäure viel empfindlicher als das Chloratschwarz. Es durfte zur Reinigung von Mineralstoffen nicht mit Schwefelsäure ausgekocht werden. Bei mehreren Präparaten fanden wir schon nach zweimaligem kurzen Kochen den Stickstoffgehalt erheblich zu tief, nämlich 14.61, 14.65, 14.71, 14.77 anstatt 15.52%. Zur Reinigung ist daher das Greensche Schwarz wiederholt in der Kälte mit 2-*n*. Schwefelsäure, dann etwa 10-mal mit Schwefelsäure von 60° ausgeschüttelt worden, bis sich die Säure nur noch rosa anfärbte.

Die Base enthielt 0.37 % Asche.

0.1009 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 721 mm). — 0.1002 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 722 mm).

$C_6H_{4^1/_4}N$. Ber. N 15.52. Gef. N 15.25, 15.30.

Bei dem Schwarz nach Green erfolgt wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß einer geringen Verunreinigung die Einwirkung des Phenylhydrazins merklich leichter als bei dem Oxydationsschwarz der Vanadin-Chlorat-Methode. Wir beobachten wieder die Reduktion eines Kernes bei 50°, aber die zweite Phase schon bei 60° bis gegen 80°. Nach einer scharfen Pause wird zwischen 95° und 105° ein dritter chinoider Kern reduziert, und dann wird nach einer nur sehr kurzen Unterbrechung der letzte chinoide Kern schon bei 110° angegriffen, also 40° niedriger wie beim Chloratschwarz.

Bei 50°: 0.1001 g Sbst.: 3.6 ccm N (23°, 725 mm). — Bei 80°: 0.1008 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 724 mm). — 0.1010 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 726 mm). — Bei 100°: 0.1005 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 726 mm). — 0.1011 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 723 mm). — 0.1007 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 726 mm). — Bei 120°: 0.1026 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 720 mm). — 0.1022 g Sbst.: 15.0 ccm N (17°, 719 mm).

50°	N-Zahl. Gef. 3.84.	Ber. 3.88 für Reduktion von 1 Kern
80°	» » 7.85, 7.78.	» 7.75 » » » 2 Kernen
100°	» » 11.57, 11.72, 11.70.	» 11.63 » » » 3 Kernen
120°	» » 15.41, 15.59.	» 15.51 » » » 4 Kernen

4. Von hydrolysiertem vierfach chinoidem Schwarz.

a) Von hydrolysiertem Chloratschwarz.

Das vierfach chinoide Schwarz des Chloratverfahrens verhält sich gegen Mineralsäure bei 200° wie die andern Sorten von Oxydationsschwarz, deren Hydrolysen von Willstätter und Dorogi schon untersucht worden sind; es verliert genau $^1/_8$ seines Stickstoffs.

1.2971 g Base lieferten 17.73 ccm $^n/_{10}$-NH_3; berechnet 17.92. — 1.1989 g lieferten 16.93 ccm $^n/_{10}$-NH_3; berechnet 16.56. — 2.0020 g lieferten 27.88 ccm $^n/_{10}$-NH_3; berechnet 27.66.

Das Schwarz enthielt 0.36 % Asche.

0.1064 g Sbst.: 14.0 ccm N (23°, 723 mm). — 0.1011 g Sbst.: 13.0 ccm N (22°, 725 mm). — 0.1023 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{48}H_{33}ON_7$. Ber. N 13.56. Gef. N 14.01, 13.81, 13.39.

Das hydrolysierte Chloratschwarz ist von den verschiedenen Präparaten am beständigsten gegen das Reduktionsmittel. Es beginnt wie das hydrolysierte dreifach chinoide erst über 80° mit einem Kern auf das Phenylhydrazin zu reagieren. Dann wird nach einem langen

Intervall nochmals ein Kern reduziert, aber die zweifach chinoide Verbindung bleibt unverändert, bis über 150° das Phenylhydrazin sich selbst zu zersetzen beginnt.

Die Reduktion gelingt in diesem Falle nur durch die katalytische Wirkung einer Spur von Greenschem Schwarz, mit welchem wir unser Präparat verreiben. Dann erfolgt die halbe Reduktion schon bei 120° und die quantitative Reduktion bei 130—150°. Die Leukoverbindung erhielten wir hier nur in etwas blaustichig hellgrauem Zustand.

Bei 100°: 0.1009 g Sbst.: 3.8 ccm N (21°, 724 mm). — Bei 150°: 0.1010 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 721 mm). — 0.1008 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 724 mm). — 0.1019 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 723 mm). — Katalys. Red. bei 120°: 0.0850 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 725 mm). — Bei 150°: 0.0850 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 725 mm).

100°	N-Zahl.	Gef.	3.42.	Ber.	3.87	für	Redukt. von	1 Kern
150°	»	»	7.48, 7.52, 7.64.	»	7.74	»	»	» 2 Kernen
Katalys. Red. 120°	»	»	7.73.	»	7.74	»	»	» 2 Kernen
» » 150°	»	»	15.46.	»	15.51	»	»	» 4 Kernen

b) Von hydrolysiertem Greenschem Schwarz.

Durch die Hydrolyse ist auch dieses Schwarz beständiger geworden, doch ist es nicht so schwer angreifbar wie das hydrolysierte Chloratschwarz. Die erste Phase der Reduktion beobachten wir bei 80—100°, die zweite bei 115—130°. Sehr kurz nachher wird zwischen 130—140° ein dritter und mit einem unsichern Intervall zwischen 140° und 150° der letzte chinoide Kern reduziert.

Bei 100°: 0.1005 g Sbst.: 4.2 ccm N (19°, 720 mm). — 0.1008 g Sbst.: 4.3 ccm N (20°, 719 mm). — Bei 120°: 0.1005 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 720 mm). — Bei 140°: 0.0992 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 719 mm). — Bei 150°: 0.1011 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 719 mm). — 0.0992 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 719 mm).

100°	N-Zahl.	Gef.	3.87, 3.94.	Ber.	3.87	für	Reduktion von	1 Kern
120°	»	»	7.53.	»	7.74	»	»	» 2 Kernen
140°	»	»	11.39.	»	11.61	»	»	» 3 Kernen
150°	»	»	15.67, 15.90.	»	15.51	»	»	» 4 Kernen

Verhalten der Anilinschwarz-Leukobase.

Die Reduktionsprodukte von Anilinschwarz sollen in einer späteren Arbeit beschrieben werden. Fürs erste haben wir den Nachweis geführt, daß aus der Leukobase von dreifach chinoidem Schwarz mit Luftsauerstoff das Ausgangsprodukt zurückgebildet wird.

Läßt man die aus verschiedenen Präparaten erhaltene Leukobase trocken an der Luft stehen, so färbt sie sich mehr oder weniger dunkelblau, die Salze vergrünen an der Luft. Suspendiert man die Leukobase in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak, so bläut sie sich beim Durchblasen von Luft langsam; die Reduktionsprodukte von Bichromat-, Chlorat- und Greenschem Schwarz waren übereinstimmend nach vierzehntägigem Behandeln erst wenig mehr als einfach chinoid. Viel rascher ging die Oxydation beim Versetzen der Suspension mit ein wenig Eisenchlorür und Durchleiten von Luft. Die Leukobase aus Bichromatschwarz nahm die ursprüngliche dunkelblaue Farbe der dreifach chinoiden Anilinschwarzbase an.

Ohne besondere Reinigung kann man das oxydierte Produkt nicht mit Phenylhydrazin bestimmen, weil es eine störende Beimischung von Eisen enthält, welche katalytisch die Zersetzung von Phenylhydrazin bewirkt. Wenn man aber das regenerierte Schwarz wiederholt mit 2-*n*. Schwefelsäure auskocht und dann mit Ammoniak wieder die Base frei macht, so zeigt sie gegen Phenylhydrazin dasselbe Verhalten, wie das angewandte Bichromatschwarz.

Bei 150°: 0.1033 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 725 mm).

Stickstoffzahl, gefunden 10.98, berechnet 11.60 für die Reduktion von drei Kernen.

471. Alfred Einhorn und Rudolf Seuffert: Über acylierte Salicylsäureanhydride.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

Nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 118267 von Knoll & Co.[1]) entsteht bei der Einwirkung von $Cl.COOC_2H_5$ auf Salicylsäure oder Carbäthoxysalicylsäure in Gegenwart tertiärer Basen Salicylsäurediäthyldicarbonat, $C_6H_4<^{O.COOC_2H_5}_{COO.COOC_2H_5}$. In Gemeinschaft mit von Bagh[2]) hat der eine von uns gezeigt, daß diese Substanz, wenn sie nicht ganz sorgfältig von dem zu ihrer Darstellung benutzten Pyridin befreit wird, allmählich in Dicarbäthoxy-salicylsäureanhydrid übergeht.

[1]) Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 6, 146.

[2]) Diese Berichte 43, 324 [1910].

Es wurde nun weiter beobachtet, daß analog der Carbäthoxysalicylsäure auch alle anderen acylierten Salicylsäuren bei der Einwirkung von Chlorkohlensäurealkylestern in Gegenwart von Pyridin in die acylierten Salicylsäurekohlensäureester übergeführt werden können, und daß diese gemischten Anhydride aus acylierten Salicylsäuren und Alkylkohlensäuren bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad unter Abspaltung von Kohlensäure und Diäthylcarbonat in die acylierten Salicylsäureanhydride verwandelt werden:

$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}O.CO.R\\COO.COO\,Alkyl\end{matrix} = CO_2 + CO(O\,Alkyl)_2 + \left(C_6H_4<\begin{matrix}O.CO.R\\CO-\end{matrix}\right)_2 O.$$

So haben wir aus der Acetyl-, Valeryl-, Benzoyl- und Cinnamoyl-salicylsäure die zugehörigen Kohlensäureester und aus ihnen die Anhydride der entsprechend acylierten Salicylsäuren dargestellt. Zu diesen Verbindungen gelangten wir schließlich auch, als wir statt der Chlorkohlensäureester andere Säurechloride auf die acylierten Salicylsäuren in Gegenwart von Pyridin einwirken ließen und die entstandenen gemischten Säureanhydride erhitzten.

Läßt man z. B. unter geeigneten Bedingungen in Gegenwart von Pyridin Benzoylchlorid auf Salicylsäure oder Benzoylsalicylsäure einwirken, so entsteht das Benzoylsalicylsäure-benzoesäureanhydrid und aus Zimtsäurechlorid und Salicylsäure resp. Cinnamoyl-salicylsäure das Cinnamoylsalicylsäure-zimtsäureanhydrid und ferner aus Benzoylchlorid und Acetylsalicylsäure das Acetylsalicylsäure-benzoesäureanhydrid.

Diese gemischten Anhydride zerfallen, wie es nach den Untersuchungen von Autenrieth[1]) und Béhal[2]) usw. vorauszusehen war, beim Erhitzen und zwar schon bei Wasserbad-Temperatur in die einfachen Anhydride, so z. B. das Benzoylsalicylsäure-benzoesäureanhydrid in Benzoylsalicylsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid, das Cinnamoylsalicylsäure-zimtsäureanhydrid in Cinnamoylsalicylsäureanhydrid und Zimtsäureanhydrid und das Acetylsalicylsäure-benzoesäureanhydrid in Acetylsalicylsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid, und es gelingt leicht, die jeweils entstandenen Paare einfacher Anhydride durch geeignete Lösungsmittel zu trennen.

$$\begin{matrix}C_6H_4<\begin{matrix}O.CO.R\\CO\end{matrix}\\R_1.CO>O\end{matrix}\;+\;\begin{matrix}R.CO.O>C_6H_4\\O<\begin{matrix}OC\\CO.R_1\end{matrix}\end{matrix}\;=\;\begin{matrix}C_6H_4<\begin{matrix}O.OC.R\\CO.O-\end{matrix}\;-\;\begin{matrix}R.CO.O\\OC\end{matrix}>C_6H_4\\+\\R_1.CO.O.CO.R_1\end{matrix}.$$

[1]) Diese Berichte **20**, 3188 [1887]; **34**, 168 [1901].

[2]) Compt. rend. **128**, 1460; **129**, 681.

In ihren D. R.-P. Nr. 201 325 und 201 326 beschreiben die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. eine Reihe von Verfahren, auf die hier nur verwiesen sei, die ebenfalls zu den Anhydriden der acylierten Salicylsäuren führen, von welchen uns die folgenden zwei besonders interessiert haben. Dasjenige, welches durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Lösung von Benzoylsalicylsäure und Pyridin in Benzol direkt zum Benzoylsalicylsäureanhydrid führt und jenes, welches durch Einwirkung von Pyridinbasen auf die benzolische Lösung von Carbäthoxysalicylsäure und Chlorkohlensäureäthylester in einer Operation Carbäthoxysalicylsäureanhydrid liefert.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß in diesen beiden Fällen vorübergehend die analogen resp. gleichen Zwischenprodukte wie bei unserem Verfahren entstehen, nämlich Benzoylsalicylsäure-essigsäureanhydrid und Carbäthoxysalicylsäure-kohlensäureäthylester, die aber unter den obwaltenden Reaktionsbedingungen — freie Entfaltung der Reaktionswärme in Gegenwart von Pyridin resp. längere Berührung mit der Base — nicht beständig sind, sondern genau so zerfallen, wie es bei längerem Erwärmen auf Wasserbad-Temperatur der Fall ist. Daß in der Tat durch reine Kontaktwirkung das Pyridin die Rolle des Erhitzens hier zu übernehmen vermag, läßt sich leicht zeigen; fügt man z. B. zum Acetylsalicylsäure-kohlensäureäthylester, bei dem wir u. a. diesen Vorgang eingehend studiert haben, bei gewöhnlicher Temperatur Pyridin, so setzt alsbald unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung eine Reaktion ein, und es entsteht, ohne daß eine Temperaturerhöhung zu bemerken wäre, in nahezu theoretischer Ausbeute Acetylsalicylsäureanhydrid.

Experimenteller Teil.

Acetylsalicylsäure-kohlensäureäthylester, $C_6H_4(O.CO.CH_3)(COO.COOC_2H_5)$.

Zu einer ätherischen Lösung von 10 g Acetylsalicylsäure und ca. 10 g Pyridin tropft man unter guter Kühlung 6.2 g Chlorkohlensäureäthylester, wobei sich salzsaures Pyridin abscheidet, und schüttelt die ätherische Lösung nacheinander einige Male mit eiskalter Salzsäure, verdünnter Sodalösung und Wasser durch, trocknet sie dann mit entwässertem Natriumsulfat und dunstet das Lösungsmittel bei höchstens 20—30° im Vakuum ab. Es hinterbleibt hierbei der Acetylsalicylsäure-kohlensäureäthylester als farbloses, dickes Öl, welches sich bei der Destillation unter Bildung von Diäthylcarbonat und hoch siedenden Estern, die wir nicht näher untersucht haben, zersetzt. Die Ver-

bindung gelangte daher, wie auch die folgenden analogen Ester, als Rohprodukt zur Analyse.

0.2479 g Sbst.: 0.5093 g CO_2, 0.1042 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.56, » 4.70.

Acetylsalicylsäure-kohlensäureamylester,
$C_6H_4(O.CO.CH_3)(COO.COOC_2H_5)$.

Fügt man 8.3 g Chlorkohlensäureamylester zu einer gekühlten Lösung von 10 g Acetylsalicylsäure und der gleichen Menge Pyridin in Benzol und verarbeitet die Reaktionsmasse wie oben, so erhält man den rohen Acetylsalicylsäure-kohlensäureamylester als schwach gelb gefärbtes, dickes Öl.

0.2478 g Sbst.: 0.5591 g CO_2, 0.1461 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_6$. Ber. C 61.23, H 6.12.
Gef. » 61.55, » 6.60.

Valerylsalicylsäure-kohlensäureäthylester,
$C_6H_4(O.CO.C_4H_9)(COO.COOC_2H_5)$.

Derselbe wird in analoger Weise als farbloses, dickes Öl erhalten, wenn man 4.7 g Chlorkohlensäureäthylester auf eine ätherische Lösung von 15 g Valerylsalicylsäure und ca. 15 g Pyridin einwirken läßt.

0.2318 g Sbst.: 0.5269 g CO_2, 0.1291 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_6$. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 61.99, » 6.18.

Benzoylsalicylsäure-kohlensäureäthylester,
$C_6H_4(O.CO.C_6H_5)(COO.COOC_2H_5)$.

Nach Zugabe von 5.5 g Chlorkohlensäureäthylester zu kalt gehaltener ätherischer Lösung von 10 g Benzoylsalicylsäure und ca. 10 g Pyridin erhält man bei bekannter Aufarbeitung der Reaktionsmasse den Benzoylsalicylsäure-kohlensäureäthylester ebenfalls als dickes, gelbliches Öl.

0.2324 g Sbst.: 0.5556 g CO_2, 0.1026 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_6$. Ber. C 64.97, H 4.46.
Gef. » 65.20, » 4.94.

Cinnamoylsalicylsäure-kohlensäureäthylester,
$C_6H_4(O.CO.CH:CH.C_6H_5)(COO.COOC_2H_5)$.

Derselbe entsteht beim Zutropfen von 4.1 g Chlorkohlensäureäthylester zur gut gekühlten ätherischen Lösung von 10 g Cinnamoylsalicylsäure und ca. 8 g Pyridin und wird wie die analogen Verbin-

dungen isoliert, von denen er sich jedoch durch seine Krystallisationsfähigkeit unterscheidet; er krystallisiert aus Methylalkohol in Nadeln und schmilzt bei 57°.

0.2364 g Sbst.: 0.578 g CO_2, 0.0926 g H_2O.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.71.
Gef. » 66.68, » 4.38.

Acetylsalicylsäure-anhydrid,
$[C_6H_4(O.CO.CH_3).CO.]_2O$.

Erhitzt man den Acetylsalicylsäure-kohlensäureäthylester auf dem Wasserbad, so geht er allmählich in das Anhydrid über, und zwar erfordert die Überführung größerer Mengen längeres Erhitzen (bis zu 30—40 Stunden) als die kleinerer. Jedoch läßt sich die Umwandlung beschleunigen, wenn man die Erwärmung im Vakuum vornimmt.

Erhitzt man z. B. 10 g Ester 9 Stunden auf dem Wasserbad und fügt dann Äther hinzu, so scheiden sich 6.6 g Anhydrid ab, und aus dem Rückstand der Ätherlösung erhält man nach weiterem 6-stündigem Erwärmen auf Zusatz von Äther noch 0.8 g Anhydrid. Erwärmt man hingegen 10 g Ester auf die gleiche Weise im Vakuum, so scheidet Äther schon nach 5 Stunden 7.2 g Anhydrid ab, und der ätherlösliche Rückstand liefert nach einstündigem weiterem Erwärmen im Vakuum noch 0.6 g Anhydrid.

Das Acetylsalicylsäure-anhydrid krystallisiert aus absolutem Alkohol oder Sprit in glänzenden Blättchen vom Schmp. 85° und ist leicht löslich in Methylalkohol und Aceton, hingegen sehr schwer in Äther; mit Eisenchlorid gibt es keine Farbenreaktion.

0.2364 g Sbst.: 0.5469 g CO_2, 0.0894 g H_2O. — 0.2881 g Sbst.: 0.6679 g CO_2, 0.1056 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_7$. Ber. C 63.17, H 4.08.
Gef. » 63.09, 63.23, » 4.23, 4.10.

Fügt man zu 2 g Acetylsalicylsäure-kohlensäureäthylester in der Kälte 0.5 g Pyridin und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet eine katalytische Wirkung statt, und es beginnt alsbald eine lebhafte Kohlensäure-Entwicklung. Gießt man die Reaktionsmasse noch 4 Stunden auf Eis und konzentrierte Salzsäure, so scheidet sich ein Öl ab, das bald zum Acetylsalicylsäure-anhydrid erstarrt. Die Ausbeute beträgt 1.35 g.

Benzoylsalicylsäure-anhydrid, $[C_6H_4(O.CO.C_6H_5).CO.]_2O$.

Erhitzt man 15 g Benzoylsalicylsäure-kohlensäureäthylester ca. 30 Stunden auf dem Wasserbade und fügt dann Äther hinzu, so scheidet sich das entstandene Anhydrid ab, von dem man noch eine

weitere Menge erhält, wenn man den Rückstand der Ätherlösung noch länger erwärmt und dann wieder Äther hinzufügt. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie. Dieses Anhydrid krystallisiert aus Sprit in prismatischen Nadeln vom Schmp. 110—111° und ist in Chloroform und Benzol leicht, hingegen in Äther unlöslich und gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

0.2652 g Sbst.: 0.699 g CO_2, 0.0936 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_7$. Ber. C 72.10, H 3.86.
Gef. » 72.22, » 3.95.

Cinnamoylsalicylsäure-anhydrid,
$[C_6H_4(O.CO.CH:CH.C_6H_5).CO.]_2O$.

Werden 10 g Cinnamoylsalicylsäure-kohlensäureäthylester im Vakuum ca. 20 Stunden auf Wasserbad-Temperatur erhitzt, und fugt man dann Äther hinzu, so erhält man etwa 8 g Anhydrid. Es krystallisiert aus einem Gemisch von Aceton und etwas Wasser in lichtbrechenden Prismen vom Schmp. 129—130° und ist in Holzgeist, absolutem Alkohol und Benzol in der Wärme löslich; von Essigäther wird es leicht aufgenommen, und mit Eisenchlorid gibt es keine Reaktion.

Man erhält dieses Anhydrid auch in guter Ausbeute, wenn man zu einer Lösung von 9 g Cinnamoylsalicylsäure-kohlensäureäthylester in wenig Benzol 3 g Pyridin fügt. Nach 1—2 Stunden trubt sich dann die Flüssigkeit und erstarrt alsbald zu einem Krystallbrei des Anhydrids. Man filtriert die Verbindung ab, wäscht sie mit kalter Salzsäure und Wasser aus und digeriert sie vor dem Umkrystallisieren noch mit Äther.

0.1776 g Sbst.: 0.4808 g CO_2, 0.0743 g H_2O.

$C_{32}H_{22}O_7$. Ber. C 74.13, H 4.25.
Gef. » 73.84, » 4.57.

Acetylsalicylsäure-benzoesäure-anhydrid,
$C_6H_4(O.CO.CH_3).CO.O.CO.C_6H_5$.

In eine gekühlte ätherische Losung von 5 g Acetylsalicylsäure und 10 g Pyridin tropft man die molekulare Menge Benzoylchlorid, gießt die Reaktionsmasse dann auf gestoßenes Eis und konzentrierte Salzsäure, wäscht die ätherische Lösung nach einander mit kalter Salzsäure, Sodalösung und Wasser aus, trocknet sie mit entwässertem Natriumsulfat und dunstet das Lösungsmittel im Vakuum bei niederer Temperatur ab, wobei ca. 6 g Acetylsalicylsäure-benzoesäure-anhydrid hinterbleiben. Es krystallisiert aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmp. 75—76°, ist in Äther löslich und gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

0.3192 g Sbst.: 0.7892 g CO_2, 0.120 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_5$. Ber. C 67.59, H 4.23.

Gef. » 67.43, » 4.21.

Erhitzt man das Acetylsalicylsäure-benzoesäureanhydrid ca. 20 Stunden auf dem Wasserbade, so zerfällt es in Acetylsalicylsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid, die sich aus der wieder erstarrten Schmelze mit Äther isolieren lassen, in dem das Acetylsalicylsäureanhydrid unlöslich, das Benzoesäureanhydrid jedoch leicht löslich ist.

Benzoylsalicylsäure-benzoesäure-anhydrid,
$C_6H_4(O.CO.C_6H_5).CO.O.CO.C_6H_5$.

Es läßt sich sowohl aus Benzoylsalicylsäure als auch direkt aus Salicylsäure darstellen.

Zu dem Zweck gibt man entweder tropfenweise 6 g Benzoylchlorid zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von 10 g Benzoylsalicylsäure und ca. 15 g Pyridin oder 20 g Benzoylchlorid zur ätherischen Lösung von 10 g Salicylsäure und ca. 20 g Pyridin. Nach beendeter Einwirkung wird die Reaktionsmasse in gestoßenes Eis und konzentrierte Salzsäure eingetragen und die ätherische Lösung mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, dann mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei niederer Temperatur eingedunstet, wobei das Benzoylsalicylsäure-benzoesäureanhydrid zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt 80—85 % der Theorie. Das gemischte Anhydrid krystallisiert aus Toluol in rhombischen Täfelchen, aus Sprit in Täfelchen oder Nadeln und schmilzt bei 74—75°. In Chloroform und Aceton ist es in der Kälte löslich; in Äther ist es schwer und in Ligroin unlöslich; mit Eisenchlorid gibt es keine Farbenreaktion.

0.3108 g Sbst.: 0.8258 g CO_2, 0.1248 g H_2O — 0.232 g Sbst.: 0.6184 g CO_2, 0.0882 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O_5$. Ber. C 72.83, H 4.05.

Gef. » 72.47, 72.69, » 4.49, 4.45.

Cinnamoylsalicylsäure-zimtsäure-anhydrid,
$C_6H_4(O.CO.CH:CH.C_6H_5).CO.O.CO.CH:CH.C_6H_5$.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung wurde sowohl Cinnamoylsalicylsäure als auch Salicylsäure benutzt. Man tropft entweder unter guter Kühlung 6.2 g Zimtsäurechlorid in eine ätherische Lösung von 10 g Cinnamoylsalicylsäure und ca. 10 g Pyridin oder 25.4 g des Säurechlorids in die Ätherlösung von 10 g Salicylsäure und ca. 20 g Pyridin.

Nach erfolgter Einwirkung gießt man die Reaktionsmasse auf gestoßenes Eis und konzentrierte Salzsäure. Hierbei scheidet sich

das entstandene Cinnamoylsalicylsäure-zimtsäureanhydrid zum größten Teil direkt aus; es wird unter Anwendung von Glaswolle abfiltriert und nun die Ätherlösung vom Wasser getrennt. Man wäscht sie mit kalter Salzsäure, Sodalösung und Wasser aus, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert den Äther ab, welcher den Rest des entstandenen gemischten Anhydrids hinterläßt.

Die Verbindung krystallisiert aus Sprit oder Methylalkohol in Nadeln vom Schmp. 78—79°; sie ist in Benzol und Essigäther löslich und in Äther fast unlöslich. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Farbenreaktion.

0.2274 g Sbst.: 0.6259 g CO_2, 0.0968 g H_2O.

$C_{23}H_{16}O_5$. Ber. C 75.37, H 4.53.

Gef. » 75.07, » 4.77.

Erhitzt man das gemischte Anhydrid 20 Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man ein Gemenge von Cinnamoylsalicylsäureanhydrid und Zimtsäureanhydrid, welches man mit Benzol trennen kann, wobei das Zimtsäureanhydrid in Lösung geht und das Cinnamoylsalicylsäureanhydrid zurückbleibt.

472. Alfred Einhorn und Rudolf Seuffert: Zur Kenntnis der Ester der *p*-Amido-benzoesäure.

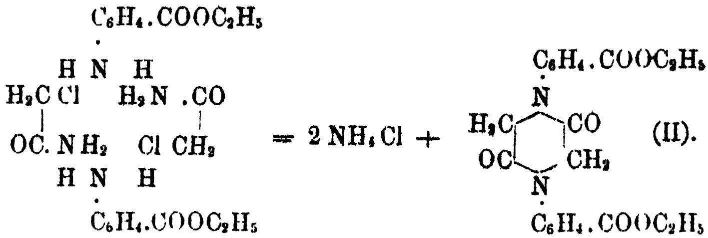
[Mitteilung aus dem Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu Munchen.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

Die günstige Aufnahme, welche das salzsaure Salz des *p*-Amidobenzoesäure-diäthylaminoäthylesters — das Novocain — in der Medizin gefunden hat, ließ es wunschenswert erscheinen, noch andere basische Derivate von *p*-Aminobenzoesäureestern kennen zu lernen, Bestrebungen, welchen die folgenden Versuche zum Teil ihre Entstehung verdanken.

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Fiedler beobachtet, daß beim Erhitzen von Chloracetamid mit *p*-Amino-benzoesäureäthylester in Gegenwart von Jodkalium und Natriumacetat das Glycinamid des *p*-Amino-benzoesäureesters, $C_6H_4<^{NH.CH_2.CO.NH_2}_{COOC_2H_5}$ (I), entsteht, und daß sich neben dieser Verbindung stets eine beträchtliche Menge des *p*-Diketopiperazino-dibenzoesäurediäthylesters bildet, indem zwei Moleküle *p*-Amidobenzoesäureester mit zwei Molekülen Chloracetamid unter Ab-

spaltung von Chlorammonium im Sinne folgender Gleichung mit einander reagiren:



(II).

Von diesen Verbindungen erwies sich der *p*-Carbonsäureester des Phenyl-glycinamids geeignet zur Darstellung basischer Derivate, als man ihn der Einwirkung von Formaldehyd und sekundären Basen unterwarf.

Bei der Verwendung von Diäthylamin und Piperidin wurde so der Phenylglycin-diäthylamino- (III.) resp. -piperidino-methylamid-*p*-carbonsäureäthylester (IV.) erhalten, von welchen nur der letztere mit monomolekularen Mengen der Halogenwasserstoffsäuren krystallisierende Salze zu liefern vermag.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH.CH_2.CO.NH.CH_2.N(C_2H_5)_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \quad (III).$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH.CH_2.CO.NH.CH_2.NC_5H_{10} \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \quad (IV).$$

Wir haben ferner versucht, die *p*-Aminobenzoesäure mit Estern und Amiden aliphatischer Alkoholsäuren zu verestern. Zu dem Zweck ließen wir *p*-nitrobenzoesaures Natrium in verdünnter alkoholischer Lösung unter Zusatz von Jodkalium auf Chloressigsäureäthylester resp. Chloracetamid einwirken und erhielten so den *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäureäthylester und dessen Amid, die sich bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die entsprechenden Aminobenzoylverbindungen, den *p*-Aminobenzoyl-glykolsäureäthylester resp. das *p*-Aminobenzoyl-glykolsäureamid überführen ließen:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ COONa \end{matrix} + ClCH_2 - \begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ (NH_2) \end{matrix}$$

$$\rightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ COO.CH_2.COOC_2H_5 \\ (NH_2) \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ COO.CH_2.COOC_2H_5. \\ (NH_2) \end{matrix}$$

Da die Ausbeuten der Aminobenzoylverbindungen unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen jedoch noch zu wünschen übrig ließen, probierten wir auch durch Einwirkung von Chloracet-

amid auf *p*-aminobenzoesaures Natrium direkt zum *p*-Aminobenzoylglykolamid zu gelangen; der Versuch schlug jedoch fehl und führte zur Phenylglycinamid-*p*-carbonsäure:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{COONa} + ClCH_2.CO.NH_2 = C_6H_4<^{NH.CH_2.CO.NH_2}_{COOH} + NaCl$$

Noch unerwarteter endigte eine Versuchsreihe, welche bezweckte, das *p*-Aminobenzoyl-glykolsäure-diäthylaminomethylamid darzustellen durch Einwirkung von Formylaldehyd und Diäthylamin auf die alkoholische Lösung des *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäure-amids und nachfolgende Reduktion des *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäure-diäthylaminomethylamids, welches normalerweise hätte entstehen sollen. Statt desselben erhielten wir zu unserer Überraschung den *p*-Nitrobenzoesäureäthylester und stellten in der Folge fest, daß das *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäure-amid beim Kochen mit Alkoholen in Gegenwart von Diäthylamin vollständig in die *p*-Nitrobenzoesäureester der benutzten Alkohole übergeht, ein Verhalten, welches das *p*-Aminobenzoyl-glykolamid, wie wir uns überzeugten, nicht teilt.

Was schließlich das physiologische Verhalten der hier beschriebenen Verbindungen anlangt, so zeigte keine derselben Vorteile gegenüber den in Betracht kommenden bekannten Substanzen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Chlor-acetamid auf *p*-Amino-benzoesäure-äthylester.

Zweckmäßiger als das mit Fiedler ausgearbeitete Verfahren erwies sich das folgende: Man kocht eine alkoholische Lösung von 50 g *p*-Amidobenzoesäureäthylester, 25 g Chloracetamid und ca. 15 g Jodnatrium 2—4 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad und läßt dann erkalten. Hierbei scheidet sich neben Halogennatrium der entstandene *p*-Diketopiperazino-dibenzoesäurediäthylester (II) aus. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn zur Entfernung der anorganischen Salze mit Wasser und krystallisiert aus Eisessig um, wobei man den *p*-Diketopiperazino-dibenzoesäurediäthylester in rhombischen Prismen vom Schmp. 217—218° erhält.

0.1850 g Sbst.: 0.4385 g CO_2, 0.0912 g H_2O. — 0.1814 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 715 mm).

$C_{22}H_{22}O_6N_2$. Ber. C 64.39, H 5.37, N 6.83.
Gef. » 64.60, » 5.51, » 7.16.

Dunstet man das alkoholische Filtrat dieses Esters ein, so hinterbleibt ein Rückstand, den man in Wasser und verdünnter Salzsäure auflöst und dann mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch man die Abscheidung des Chlorhydrates des Phenylglycinamid-

p-carbonsäureäthylesters (I) in festem Zustand bewirkt. Löst man dieses salzsaure Salz wieder in Wasser auf und fügt Kaliumcarbonat hinzu, so fällt der Phenylglycinamid-*p*-carbonsäureester zunächst harzig aus; er wird jedoch bald fest und läßt sich dann aus absolutem Alkohol umkrystallisieren. Man erhält ihn hierbei in langen, dünnen Nadeln vom Schmp. 142°. Die Ausbeute beträgt ca. 30 g.

0.1207 g Sbst.: 0.2679 g CO_2, 0.0665 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 59.46, H 6.31.
Gef. » 59.15, » 6.16.

Phenylglycin-diäthylaminomethylamid-*p*-carbonsäure-äthylester (III).

Man kocht eine alkoholische Lösung von 5 g Phenylglycinamid-*p*-carbonsäureäthylester, 2 g Formaldehyd von 35 % und 2 g Diäthylamin etwa 4 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad und dunstet hierauf ein. Es hinterbleibt dabei ein zähes, basisches Öl, welches man mit Wasser digeriert und vorsichtig mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis eben saure Reaktion eintritt. Hierbei geht die entstandene Base in Lösung, und es scheiden sich sirupöse, harzige Verunreinigungen aus, die viel nicht in Reaktion getretenes Ausgangsmaterial enthalten und von denen man abfiltriert. Entzieht man der sauren Flüssigkeit durch Extraktion mit Äther nun noch weitere Verunreinigungen und fügt dann Kaliumcarbonat hinzu, so wird der Phenylglycin-diäthylaminomethylamid-*p*-carbonsäureester abgeschieden, den man in Äther aufnimmt. Nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat verdunstet man das Lösungsmittel und erhält die Verbindung nun in festem Zustand. Auf Zusatz von Gasolin zur Lösung in Essigäther krystallisiert sie in undeutlichen Prismen vom Schmp. 97—98°. Die Ausbeute beträgt nur 1.5 g und konnte durch Abänderung der Versuchsbedingungen bisher noch nicht gesteigert werden; auch ist es nicht gelungen, einheitliche, krystallisierende, halogenwasserstoffsaure Salze der Base zu gewinnen.

0.1276 g Sbst.: 0.2930 g CO_2, 0.0940 g H_2O. — 0.1290 g Sbst.: 16.0 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{16}H_{25}O_3N_3$. Ber. C 62.54, H 8.14, N 13.68.
Gef. » 62.62, » 8.24, » 13.79.

Phenylglycin-piperidinomethylamid-*p*-carbonsäure-äthylester (IV).

Kocht man unter Rückfluß 10 g Phenylglycinamid-*p*-carbonsäureester, 4 g Formaldehyd von 35 % und 4 g Piperidin in alkoholischer Lösung 4 Stunden auf dem Wasserbad und verarbeitet die Reaktions-

masse genau so, wie es bei der vorhergehenden Verbindung beschrieben wurde, so erhält man, und zwar ebenfalls in einer Ausbeute von nur 3 g, den Phenylglycin-piperidinomethylamid-*p*-carbonsäureester. Derselbe krystallisiert auf Zusatz von Gasolin zur essigätherischen Lösung in weißen Nadeln und schmilzt bei 102°.

0.1342 g Sbst.: 0.3135 g CO_2, 0.0929 g H_2O. — 0.1406 g Sbst.: 17.1 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{17}H_{25}O_3N_3$. Ber. C 63.95, H 7.84, N 13.17.
Gef. » 63.7e, » 7.74, » 13.39.

Sowohl diese als wie die zuvor beschriebene Base gibt auf Zusatz überschüssiger ätherischer Halogenwasserstoffsäuren zur Ätherlösung krystallinische Fällungen, die sich aus Alkohol und Essigäther umkrystallisieren lassen, jedoch keine einheitlichen Schmelzpunkte zeigen und sich bei der Analyse als Gemenge von Mono- und Dihalogenhydraten erwiesen.

Abweichend von der anderen, liefert jedoch die Piperidinobase mit der monomolekularen Menge dieser Säuren einheitliche Salze, die man am besten darstellt, indem man die berechnete Menge titrierter, verdünnter, ätherischer Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure zur ätherischen oder alkoholischen Lösung der Base fließen läßt.

Das Monochlorhydrat krystallisiert aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 154°.

0.1234 g HCl-Salz verbraucht 1.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung.
$C_{17}H_{25}O_3N_3$, HCl. Ber. Cl 9.89. Gef. Cl 10.05.

Das Monobromhydrat scheidet sich aus absolutem Alkohol in Prismen ab und schmilzt bei 162°.

0.1197 g HBr-Salz verbraucht 2.0 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung.
$C_{17}H_{25}O_3N_3$, HBr. Ber. Br 10 00. Gef. Br 20.05.

p-Nitrobenzoyl-glykolsäureamid, $C_6H_4(NO_2)(COO.CH_2.CO.NH_2)$.

Kocht man in Spritlösung 21 g krystallwasserhaltiges *p*-nitrobenzoesaures Natrium, 7 g Chloracetamid und 12 g Jodnatrium etwa 6 Stunden und läßt dann erkalten, so scheidet sich die Hauptmenge des entstandenen *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäureamids aus, die man abfiltriert. Der Rest wird aus dem zuvor eingeengten alkoholischen Filtrat durch Zusatz von Wasser gefällt. Zur Reinigung krystallisiert man die Verbindung, von der etwa 15 g erhalten werden, aus Sprit um; sie bildet Nadeln vom Schmp. 171—172°.

0.1647 g Sbst.: 19.1 ccm N (19°, 717.5 mm).
$C_9H_8O_5N_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.76.

Kocht man das *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäureumid mit Formaldehyd und Diäthylamin 3—4 Stunden in alkoholischer Lösung und dunstet ein, so erhält man statt des erwarteten Kondensationsprodukts *p*-Nitro-

benzoesäureäthylester, der aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisiert und bei 57° schmilzt.

0.2183 g Sbst.: 0.4436 g CO_2, 0.0909 g H_2O. — 0.2348 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 716 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. C 55.38, H 4.62, N 7.18.
Gef. » 55.42, » 4.64, » 7.30.

Als wir hierauf das *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäureamid für sich allein in äthylalkoholischer Lösung einige Stunden kochten, blieb es unverändert; sobald wir aber die molekulare Menge Diäthylamin hinzufügten, erhielten wir den *p*-Nitro-benzoesäureäthylester.

p-Aminobenzoyl-glykolsäureamid, $C_6H_4(NH_2)(COO.CH_2.CO.NH_2)$.

Zur Suspension von 3 g *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäureamid in 15 ccm konzentrierter Salzsäure gibt man Zinngranalien und sorgt dafür, daß während des Reduktionsprozesses, der 1—2 Stunden Zeit beansprucht, die Temperatur nicht über 30—35° steigt; dann gießt man die entstandene Lösung von unverbrauchtem Zinn ab, verdünnt sie mit Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und fugt vorsichtig Pottasche zum Filtrat, wobei man darauf achtet, daß sich die Flüssigkeit nicht erwärmt. Es scheidet sich hierbei das Aminobenzoyl-glykolsäureamid in ca. 50 % der theoretischen Menge ab; aus heißem Wasser krystallisiert es in prächtigen Nadeln und schmilzt bei 159—160°.

0.2112 g Sbst.: 0.4313 g CO_2, 0.097 g H_2O. — 0.222 g Sbst.: 27.8 ccm N (14°, 723 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$. Ber. C 55.67, H 5.16, N 14.43.
Gef. » 55.47, » 5.11, » 14.21.

Kocht man das Aminobenzoyl-glykolsäureamid in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Diäthylamin einige Stunden unter Rückfluß, oder erhitzt man eine solche Lösung im Einschmelzrohr einige Stunden auf 140—160°, so bleibt das Amid unverändert.

p-Nitrobenzoyl-glykolsäureäthylester, $C_6H_4(NO_2)(COO.CH_2.COOC_2H_5)$.

25 g krystallwasserhaltiges *p*-nitrobenzoesaures Natrium, 12 g Monochloressigsäureäthylester und 15 g Jodnatrium werden in verdünnter, alkoholischer Lösung 4 Stunden auf dem Wasserbad gekocht; dann destilliert man das Lösungsmittel ab und erhält in ca. 75 % der theoretischen Menge den *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäureäthylester als rotbraunes Öl, welches beim Erkalten erstarrt. Die Verbindung wurde zunachst in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben

aus Sprit umkrystallisiert; sie bildet dann farblose Nadeln vom Schmp. 39—40° und ist in Benzol; Essigäther und Methylalkohol leicht löslich.

0.2555 g Sbst.: 0.4875 g CO_2, 0.1042 g H_2O.

$C_{11}H_{11}O_6N$. Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 52.04, » 4.56.

p-Aminobenzoyl-glykolsäureäthylester,
$C_6H_4(NH_2)(COO.CH_2.COOC_2H_5)$.

Reduziert man den *p*-Nitrobenzoyl-glykolsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure genau so wie das entsprechende Amid unter Beobachtung aller dort erwähnten Vorsichtsmaßregeln und verarbeitet auch die Reduktionsflüssigkeit in der dort angegebenen Weise, so erhält man den *p*-Aminobenzoyl-glykolsäureester. Er ist in Benzol, Chloroform, Äther, Essigäther und Sprit leicht löslich und krystallisiert aus heißem Wasser in nadelförmigen Prismen vom Schmp. 84°.

0.176 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 713 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$. Ber N 6.30. Gef. N 6.15.

Phenylglycinamid-*p*-carbonsäure,
$C_6H_4(COOH)(NH.CH_2.CO.NH_2)$.

Läßt man 8 g *p*-aminobenzoesaures Natrium, 5 g Chloracetamid und 8 g Jodnatrium in verdünnter, alkoholischer Lösung 5 Stunden sieden, so scheidet sich beim Erkalten die Phenylglycinamid-*p*-carbonsäure ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wird; sie bildet prismatische Krystalle vom Schmp. 251° und ist leicht in verdünnter Soda löslich, schwer in Wasser und unlöslich in Äther und Benzol.

0.1847 g Sbst.: 0.378 g CO_2, 0.0885 g H_2O.

$C_9H_{10}O_3N_2$. Ber. C 55.67, H 5.16.

Gef. » 55.81, » 5.36.

478. M. Busch und Richard Ruppenthal: Die isomeren Hydrazidine von Pechmanns.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. November 1910.)

In seiner zweiten Abhandlung »Über gemischte Amidine und Tautomerie« teilt von Pechmann[1]) die für das Gebiet der Tautomerie-Erscheinung so bemerkenswerte Tatsache mit, daß das Diphenyl-benzenyl-hydrazidin bei seiner Darstellung aus Benz-

[1]) Diese Berichte 28, 2362 [1895].

anilidimidchlorid und Phenylhydrazin gleichzeitig in den beiden Formen:

$$\text{I. } C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_6H_5}{\diagdown N.NH.C_6H_5} \quad \text{und} \quad \text{II. } C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N.C_6H_5}{\diagdown NH.NH.C_6H_5}$$

gewonnen werde. »An die Stelle der funktionellen Tautomerie tritt hier Isomerie«, wie v. Pechmann sich ausdrückt.

Es lag hier der erste und einzige Fall vor, bei dem die in der Gruppe der Amidine, Diazoamino- und Formazyl-Verbindungen obwaltende Tautomerie:

$$\overset{III}{R}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N.X}{\diagdown NH.Y} \longrightarrow \overset{III}{R}\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.X}{\diagdown N.Y}$$

als Desmotropie auftrat. Der Befund v. Pechmanns war aber um so auffallender, als die beiden Isomeren sich durch eine vollkommene Stabilität auszeichnen, insofern keine Form in die andere umgewandelt werden konnte. Dieses im Hinblick auf unsere heutige Kenntnis der Desmotropie ganz anormale Verhalten erheischte dringend ein erneutes Studium der Hydrazidine. Übrigens war v. Pechmann selbst schon bezüglich der oben gegebenen Formulierung schwankend geworden, nachdem er gefunden hatte, daß aus dem Imidchlorid des Benzoylhydrazids und Anilin nur ein einziges Hydrazidin entstand,

$$C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown N.NH.C_6H_5} + C_6H_5NH_2 = C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.C_6H_5}{\diagdown N.NH.C_6H_5},$$

und zwar gegen alle Erwartung gerade jenes, dem man nach seinen Eigenschaften die zweite der eingangs verzeichneten Formeln zuerteilen mußte. v. Pechmann neigte jedoch der Ansicht zu, daß dieses Ergebnis nicht so sehr befremden könne, nachdem die letztgenannte Reaktion unter wesentlich anderen Bedingungen eingeleitet werden mußte, wie jene zwischen Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin; jedenfalls glaubte er aus seinen Beobachtungen den Schluß ziehen zu müssen, daß hier und wahrscheinlich ebenso bei den analog gebauten Diphenylanil-guanidinen, $R.NH.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH.R}{\diagdown N.NH.R}$, Tautomerie ausgeschlossen sei.

Die beiden isomeren Hydrazidine unterscheiden sich nach v. Pechmanns Angaben in chemischer Beziehung durch verschiedene Basizität und durch ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd: Das erste vom Schmp. 119° ist das basischere und wird durch HgO nicht verändert, das zweite vom Schmp. 174—175° wird dagegen leicht oxydiert. Deshalb gibt v. Pechmann der ersten Verbindung die Hydrazonformel (I), der zweiten die Hydrazidformel (II).

Bei der Wiederholung der Versuche konnten wir die experimentellen Daten v. Pechmanns zunächst vollauf bestätigen, wie das bei

diesem ausgezeichneten Forscher und Experimentator nicht anders zu erwarten war; nur fanden wir, daß bei der Darstellung der Basen das Mengenverhältnis sehr zugunsten der hochschmelzenden Verbindung verschoben war, während die Isomeren nach v. Pechmann zu etwa gleichen Teilen entstehen sollen. Auch mußte das Darstellungsverfahren im Laufe der Arbeit eine Modifikation erfahren.

Das nähere Studium der fraglichen Hydrazidine hat nun ergeben, daß die v. Pechmannsche Auffassung eine irrtümliche war: Die beiden Verbindungen stehen zu einander nicht im Verhältnis der Desmotropie, sondern der Strukturisomerie. Wir konnten nämlich feststellen:

I. daß in dem niedrig schmelzenden Isomeren ein asymmetrisch disubstituiertes Hydrazin vorliegt und ihm die Formel $C_6H_5.C{\lt}^{N.C_6H_5}_{N(C_6H_5).NH_2}$ zukommt. Der Beweis ließ sich einwandsfrei dadurch erbringen, daß die Verbindung einerseits mit Aldehyden sehr leicht zu Hydrazonen, $C_6H_5.C{\lt}^{N.C_6H_5}_{N(C_6H_5).N:CH.R'}$ sich vereinigt, andererseits unter dem Einfluß der salpetrigen Säure ein Stickstoffatom abgibt, wobei Diphenyl-benzenylamidin, $C_6H_5.C{\lt}^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$, resultiert;

II. dem hochschmelzenden Isomeren bleibt die ihm von seinem Entdecker zugedachte Formel $C_6H_5.C{\lt}^{N.C_6H_5}_{NH.NH.C_6H_5}$ erhalten, denn es läßt sich durch Oxydation ziemlich glatt in die Azoverbindung $C_6H_5.C{\lt}^{N.C_6H_5}_{N:N.C_6H_5}$ überführen. Hier tritt dann die von v. Pechmann ursprünglich vermutete Tautomerie:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.C{\lt}^{NH.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5} \rightleftharpoons \text{II.}\quad C_6H_5.C{\lt}^{N.C_6H_5}_{NH.NH.C_6H_5}$$

deutlich zutage, denn die gleiche Verbindung entsteht sowohl aus Anilin und dem Imidchlorid des Benzoylhydrazins, wie oben angeführt, als auch nach Lottermoser[1]) aus Benzenyl-phenylamidin und Phenylhydrazin,

$$C_6H_5.C{\lt}^{NH.C_6H_5}_{NH} + C_6H_5.NH.NH_2$$
$$= C_6H_5.C{\lt}^{NH.C_6H_5}_{N.NH.C_6H_5} + NH_3.$$

Lottermoser hat den Widerspruch einer derartigen Formulierung mit den Eigenschaften des Körpers — besonders der leichten Oxydier-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 122.

barkeit — wohl empfunden, glaubte aber trotzdem im Hinblick auf die Konstitution des Amidins an ihr festhalten zu sollen. In Wirklichkeit kann die Verbindung je nach den Bedingungen in der einen oder in der anderen Form reagieren; es liegt eben ein typischer Tautomeriefall vor. Während einerseits durch Oxydation eine Azoverbindung (siehe oben) resultiert gemäß Formel II, vermögen Aldehyde andererseits derartig in die Molekel einzugreifen, daß unter Austritt von Wasser beständige, d. h. durch Säure relativ schwer zerlegbare Kondensationsprodukte entstehen. Nachdem die Analyse zeigt, daß die Kondensation sich zwischen äquimolekularen Mengen Hydrazidin und Aldehyd vollzieht, nach neueren Erfahrungen[1]) aber der dreigliedrige Ring $\mathrm{R.N}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{N.R}\\ \vdots\\ \mathrm{CH.R}\end{matrix}$ nur in bestimmten Fällen bei aliphatischen Aldehyden gebildet wird und diese Abkömmlinge des Hydrazi-methylens durch eine große Unbeständigkeit, besonders Empfindlichkeit gegen Säure gekennzeichnet sind, muß der in Frage stehende Kondensationsprozeß von der tautomeren Form I ausgehen und folgendermaßen zu einem Triazolkomplex führen:

$$\mathrm{C_6H_5.C}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{N.NH.C_6H_5}\\ \mathrm{NH.C_6H_5}\end{matrix} + \mathrm{R.CHO} = \mathrm{C_6H_5.\overset{\displaystyle N - N.C_6H_5}{C}\quad CH.R} + \mathrm{H_2O}.\quad \begin{matrix}\\ \mathrm{N.C_6H_5}\end{matrix}$$

Mit dieser Auffassung stehen auch Molekulargröße und Eigenschaften der Reaktionsprodukte in Einklang.

Aus Vorstehendem geht also hervor, daß die Reaktion zwischen Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin nach 2 Richtungen verläuft derart, daß das Chlorid entweder am α- oder am β-Stickstoff des Hydrazins eingreift:

$$\mathrm{C_6H_5.C}\!\lessgtr\!\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{N.C_6H_5}\end{matrix} + \mathrm{C_6H_5.NH.NH_2} = \mathrm{I.\ C_6H_5.C}\!\lessgtr\!\begin{matrix}\mathrm{N(C_6H_5).NH_2}\\ \mathrm{N.C_6H_5}\end{matrix}$$

$$\mathrm{II.\ C_6H_5.C}\!\lessgtr\!\begin{matrix}\mathrm{NH.NH.C_6H_5}\\ \mathrm{N.C_6H_5}\end{matrix}.$$

Wir bezeichnen die erste Verbindung als α-, die zweite als β-Diphenyl-benzenylhydrazidin.

Ob bei diesem Prozeß ähnlich wie bei den Semicarbaziden die Bildung der β-Verbindung durch eine Umlagerung des Isomeren bedingt ist, läßt sich nicht entscheiden; gegen diese Annahme spricht einstweilen die Tatsache, daß es bisher nicht möglich war, die α-Verbindung in gedachtem Sinne umzulagern. Auch führten einige Versuche zu keinem positiven Resultat, die darauf abzielten, durch An-

[1]) Rassow, Journ. f. prakt. Chem. [2] **64**, 129.

wendung von Salzen des Hydrazins den Angriff des Chlorids am α-Stickstoff, d. h. die Bildung des α-Hydrazidins zu begünstigen; eine Maßnahme, die bei der Anlagerung von Senfölen und Cyanaten an Phenylhydrazin von Erfolg begleitet war[1]).

Weitere Untersuchungen werden zu zeigen haben, ob die Tautomerie des β-Hydrazidins etwa auch bei der Alkylierung zum Ausdruck kommt, und fernerhin, ob bei der Einwirkung von Benzanilid-imidchlorid auf aliphatische Hydrazine auch beide Hydrazidinformen auftreten. Nach den Erfahrungen des einen von uns (l. c.) dürfte das nicht der Fall sein; tatsächlich wurde auch bei einem vorläufigen Versuch mit Benzylhydrazin ein Produkt gewonnen, das die Eigenschaften eines α-Hydrazidins aufwies.

Experimentelles.

Darstellung der Diphenyl-benzenylhydrazidine.

v. Pechmann bringt behufs Gewinnung der beiden Hydrazidine zu einer Lösung von Benzanilid-imidchlorid in Ligroin die für 2 Mol. berechnete Menge Phenylhydrazin, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und laugt nun den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus; dabei geht neben salzsaurem Phenylhydrazin das Chlorhydrat des basischeren α-Diphenyl-benzenylhydrazidins in Lösung, während dem aus β-Hydrazidin und Benzanilid bestehenden Rückstand die Base durch warme verdünnte Salzsäure entzogen wird. Aus den beiden wäßrigen Auszügen werden die Basen dann durch Ammoniak gefällt. Nach diesem Verfahren erhielten wir aus 10 g Benzanilid-imidchlorid 2.7 g α- und 9.5 g β-Hydrazidin neben 1.7 g Benzanilid. Bei der häufig wiederholten Darstellung der beiden Basen erwies sich das Arbeiten mit Ligroin insofern unangenehm, als das zunächst ausfallende Reaktionsprodukt sich nicht leicht von dem anhaftenden Solvens befreien läßt, das sich dann bei dem widerholten Ausziehen mit Wasser unliebsam bemerkbar macht. Wir haben deshalb Chlorid und Hydrazin in eiskaltem Alkohol auf einander einwirken lassen und zwar mit gleich gutem Erfolge bezüglich der Ausbeute an Hydrazidinbasen, die auch in annähernd gleichen Mengenverhältnissen wie oben anfielen. Zugleich machten wir uns die Beobachtung zunutze, daß das α-Diphenyl-benzenylhydrazidin im Gegensatz zur β-Verbindung ein beständiges essigsaures Salz bildet, d. h. sich auch in ganz verdünnter Essigsäure glatt löst. Die Darstellung der Hydrazidine gestaltet sich danach folgendermaßen:

[1]) Vergl. Busch, diese Berichte 42, 4596 [1909].

20 g fein pulverisiertes Benzanilid-imidchlorid in 100 ccm absolutem Alkohol von 0° werden mit 10 g Phenylhydrazin (1 Mol.[1]), ebenfalls in etwas absolutem Alkohol gelöst, unter kräftigem Durchschütteln und Kühlen zusammengebracht. Die Reaktion tritt sofort ein und ist nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur beendet. Die schmutzig rot gefärbte Flüssigkeit wird nun nach Zugabe von Natriumacetat und Essigsäure mit reichlich Wasser versetzt, bis keine Trübung mehr erfolgt; bei längerem Stehen — am besten in Eiswasser — setzt sich alles β-Diphenylbenzenylhydrazidin als rötliche krystallinische Masse zu Boden. Ausbeute 19 g. Durch Umkrystallisieren aus schwefelwasserstoffhaltigem Alkohol gewinnt man das Produkt rein.

Aus dem essigsauren Filtrat wird durch Ammoniak die α-Verbindung als weißer Niederschlag gefällt, der sich ebenfalls aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Ausbeute 5 g. Dieses Produkt erwies sich jedoch als nicht einheitlich; mit bloßem Auge konnten neben den gelblichen Prismen des Hydrazidins wasserhelle, glänzende Nadeln wahrgenommen werden. Beim nochmaligen Lösen der Base in 2—3-proz. Essigsäure blieben die Nadeln vollkommen zurück; ihre Menge ist gering, doch bekamen wir im Laufe der Untersuchung so viel, daß wir den bei 144° schmelzenden Körper als Diphenyl-benzenylamidin erkennen konnten; dasselbe dürfte einem partiellen Zerfall des Benzanilidimidchlorids in Salzsäure, Benzoesäure und Anilin entstammen, welch letzteres dann mit unverändertem Chlorid zum Amidin sich vereinigt.

Um die Reaktion zugunsten der Bildung des α-Benzenylhydrazidins zu beeinflussen, haben wir aus dem eingangs angedeuteten Grunde bei einigen Versuchen Phenylhydrazin nicht als solches, sondern in Form von Salzen angewandt, bezw. in saurer Lösung gearbeitet. Bei Gegenwart von Essigsäure trat die gewünschte Wirkung nicht ein; die Reaktion verlief nur träger, und die Ausbeute an beiden Hydrazidinen ging zurück, das Mengenverhältnis schien sogar zuungunsten der α-Verbindung verschoben. Salzsaures Phenylhydrazin, gelöst in Alkohol, wird von dem Chlorid des Benzanilids kaum angegriffen; in der Reaktionsflüssigkeit wurden nur minimale Mengen Hydrazidin aufgefunden.

α-Diphenyl-benzenylhydrazidin.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Versetzt man die Lösung des α-Hydrazidins in verdünnter Essigsäure mit Nitritlösung im Überschuß, so beginnt die Flüssigkeit als-

[1]) Die Anwendung der doppelten Menge ist überflüssig, da die basischen Reaktionsprodukte selbst die Salzsäure binden.

bald sich zu trüben; es scheidet sich ein öliges, langsam fest werdendes Produkt aus, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 144° krystallisiert. War die Flüssigkeit stark sauer, so fällt die Hauptmenge, da das Reaktionsprodukt basischer Natur ist, erst beim Neutralisieren aus. Die Eigenschaften des gewonnenen Körpers lassen keinen Zweifel, daß in ihm Diphenyl-benzenylamidin vorliegt; auch gab eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung die entsprechenden Zahlen.

0.2144 g Sbst.: 19.7 ccm N (15°, 732 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.36.

Einwirkung von Benzaldehyd.

Zu einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung des α-Hydrazidins wurde Benzaldehyd in geringem Überschuß gegeben; die Reaktion geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, und nach Verlauf einiger Stunden ist der größte Teil des Kondensationsproduktes auskrystallisiert. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man weiße, zu Büscheln verwachsene Nadeln, die über 155° sich gelb färben und bei 159—160° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Äther, in Alkohol bei Siedetemperatur. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure macht sich sofort der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, ein Zeichen, daß eine normale Benzylidenverbindung, hier Benzyliden-α-diphenyl-benzenylhydrazidin,

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow N.C_6H_5 \\ \searrow N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5\end{matrix},$$

vorliegt, womit auch die Daten der Analyse in Einklang stehen.

0.170 g Sbst.: 0.5168 g CO_2, 0.086 g H_2O. — 0.1508 g Sbst.: 14.9 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{26}H_{21}N_3$. Ber. C 83.20, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 82.91, » 5.66, » 11.24.

Eine merkwürdige Beobachtung machten wir, als gelegentlich die Hydrazidinbase in Benzol mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd zusammengebracht wurde; die Lösung erwärmte sich momentan, und dann erfolgte Trübung durch das bei der Reaktion austretende Wasser. Über Nacht fielen Blättchen aus, die sich als Benzanilid erwiesen, während beim Abdestillieren des Benzols ein rötlich gelbes Öl zurückblieb, aus dem durch Schwefelsäure Benzaldehyd abgespalten wurde. Allem Anschein nach hat also die wohl zunächst ent-

standene Benzylidenverbindung des Hydrazidins beim Verweilen in der feuchten Benzollösung eine Hydrolyse folgender Art erlitten:

$$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N.C_6H_5 \\ \searrow N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5\end{smallmatrix}$$

$$+ H_2O = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5.$$

Der Vorgang vollzieht sich sogar ziemlich quantitativ, wie die Menge des entstandenen Benzanilids anzeigt.

Kocht man die alkoholische Lösung des Hydrazidins mit *m*-Nitrobenzaldehyd einmal auf, so beginnt das schwer lösliche

m-Nitrobenzyliden-diphenyl-benzenylhydrazidin

alsbald auszukrystallisieren; nochmals in siedendem Alkohol gelöst, fällt es in gelben Nadeln vom Schmp. 173° an. Schwer löslich in Äther und Alkohol, erheblich leichter in Benzol und leicht löslich in Chloroform.

0.1451 g Sbst.: 16.9 ccm N (14°, 744 mm).

$C_{26}H_{20}O_2N_4$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.41.

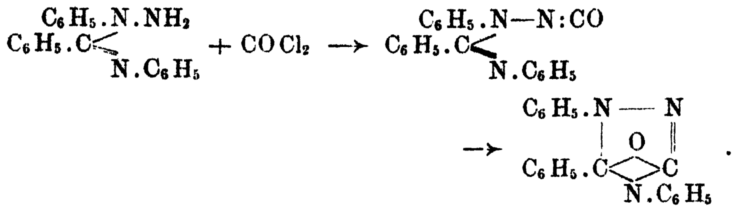
Einwirkung von Phosgen. Fügt man zur Lösung des α-Hydrazidins in trocknem Benzol überschüssiges Phosgen — wir nahmen dessen 10-proz. Benzollösung —, so bildet sich sofort unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit ein weißer Niederschlag, der neben dem Chlorhydrat des Hydrazidins das Reaktionsprodukt enthält. Nachdem das Chlorhydrat durch Auslaugen mit Wasser entfernt ist, krystallisiert man den Rückstand, der sich chlorfrei erwies, aus siedendem Alkohol oder Eisessig um. Man erhält auf diese Weise ein weißes Krystallpulver, das aus mikroskopisch kleinen, wasserhellen Prismen besteht, deren Schmelzpunkt bei 301—302° gefunden wurde. Die Substanz ist fast unlöslich in Benzol und Äther, löslich in siedendem Alkohol und leicht löslich in heißem Eisessig; sie besitzt schwache Basizität und bildet in alkoholischer Salzsäure ein weißes krystallinisches Salz. Gegen Anilin wie gegen Phenylhydrazin verhält sich die Verbindung indifferent.

0.1452 g Sbst.: 0.4078 g CO_2, 0.0625 g H_2O. — 0.1134 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{20}H_{15}ON_3$. Ber. C 76.67, H 4.79, N 13.42.
Gef. » 76.60, » 4.82, » 13.45.

Der Analyse zufolge haben sich bei dem vorliegenden Prozeß unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure äquimolekulare Mengen Hydrazidin und Phosgen vereinigt. Da nach dem ganzen Verhalten der neuen Verbindung eine den Isocyanaten analog gebaute Carbonylverbindung des Hydrazidins nicht vorliegen kann, so bleibt nur die Annahme übrig, daß diese — wahrscheinlich intermediär gebildete — Isocyanatgruppe ihre Reaktionsfähigkeit innerhalb der Molekel zum Austrag

gebracht hat, wodurch ein ringförmiges Gebilde, das Triphenyl-endoxy-dihydro-triazol, entstanden ist:



Die Beständigkeit der Verbindung, Löslichkeit und hohe Schmelztemperatur, die auch bei ihrem nächsten Verwandten, dem Diphenyl-endoxy-dihydrotriazol[1]), zu Tage treten, stehen mit der eben dargelegten Auffassung vollkommen im Einklang.

β-Diphenyl-benzenylhydrazidin:

Oxydation. Das β-Hydrazidin vom Schmp. 174—175° ist als Hydrazoverbindung ziemlich empfindlich gegen oxydierende Agenzien, wird auch schon beim Liegen an der Luft langsam verändert. Schüttelt man eine alkoholische Lösung der Base mit Quecksilberoxyd, so setzt die Oxydation bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein; zur Darstellung des hier entstehenden

Benzolazo-phenylimino-phenyl-methans,

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow N.C_6H_5 \\ \searrow N:N.C_6H_5\end{matrix},$$

versetzt man die alkoholische Lösung des Hydrazidins in der Wärme so lange mit Quecksilberoxyd, als letzteres noch reduziert wird. Beim Erkalten schießt die Azoverbindung aus der roten Lösung in rotbraunen Nadeln an, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Solvens bei 101—102° schmelzen. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol selbst in der Kälte, sehr leicht ferner in siedendem Alkohol und wird auch von Petroläther in erheblichen Mengen aufgenommen.

0.1174 g Sbst.: 0.3453 g CO_2, 0.0563 g H_2O.

$C_{19}H_{15}N_3$. Ber. C 80.00, H 5.26.

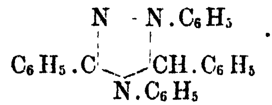
Gef. » 80.22, » 5.36.

Benzaldehyd wirkt auf β-Diphenylbenzenylhydrazidin in der Kälte nicht ein, kocht man dagegen die alkoholische Lösung

[1]) Busch und Schneider, Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 263 [1903].

der Komponenten unter Rückfluß ½ Stunde, so vollzieht sich ganz glatt die Kondensation zum

Tetraphenyl-dihydro-triazol,



Das Triazol wird als gelbe Masse ausgeschieden, die aus Alkohol-Äther beim Verdunsten des letzteren in schwach grünlichgelben Nadeln ausfällt. Schmp. 119—120°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, auch leicht in siedendem Alkohol und in Eisessig.

Die Verbindung zeigt noch geringe Basizität: aus Äther-Alkohol fällt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure ein öliges Chlorhydrat aus, das durch Wasser alsbald zerlegt wurde. In Alkohol findet bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure erst bei längerem Kochen eine Aufspaltung der Triazolmolekel statt, während beim Erwärmen mit 30—40-prozentiger Schwefelsäure sofort Benzaldehydgeruch auftritt.

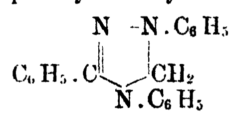
0.1882 g Sbst.: 18.8 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{26}H_{21}N_3$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.20.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode:

Mol.-Gew. Ber. 375. Gef. I. 330, II. 369.

Triphenyl--dihydro-triazol,



aus β-Diphenyl-benzenylhydrazidin und Formaldehyd. Erwärmt man die alkoholische Lösung der Base mit überschüssigem Formaldehyd am Rückflußkühler, so erfüllt sich die Flüssigkeit bei hinlänglicher Konzentration nach einiger Zeit mit grünlichgelbem Krystallbrei; die Reaktion ist nach ca. ¾ Stunden beendet. Das Kondensationsprodukt krystallisiert aus Alkohol in derben, durchsichtigen, grünlichgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht ganz scharf ist; auch eine mehrmals umkrystallisierte Probe begann bereits gegen 120° zu erweichen, schmolz aber erst bei 124° zu klarem Öl. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol. Merkwürdigerweise zeigen die Lösungen dieses Triazols ziemlich lebhafte Fluorescenz und zwar in Alkohol gelbgrün, in Äther und Benzol lichtblau, während beim Tetraphenyldihydrotriazol (siehe oben) nicht die Spur einer Fluorescenz zu beobachten ist. Dagegen zeigt sich die Erscheinung wie-

der bei dem Kondensationsprodukt aus β-Hydrazidin und Acetaldehyd, das im übrigen noch nicht weiter untersucht wurde.

Das Triphenyl-dihydro-triazol besitzt gleich der Tetraphenylverbindung schwach basische Natur. Gegen verdünnte Mineralsäure erwies es sich relativ beständig, insofern eine mit Schwefelsäure angesäuerte, alkoholische Lösung auch nach einstündigem Kochen auf Zusatz von Wasser noch einen erheblichen Teil des Triazols ausfallen ließ, während ein anderer Spaltung in Aldehyd und Hydrazidin erlitten hatte, welch letzteres aus der sauren Lösung beim Neutralisieren gefällt wurde. In 30—40-prozentiger Schwefelsäure vollzieht sich dagegen die Spaltung schon bei kurzem Aufkochen.

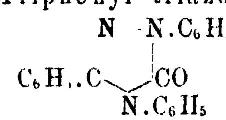
0.1842 g Sbst.: 23 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. N 14.04. Gef. N 14.06.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode:

Mol.-Gew. Ber. 299. Gef. 303.

Triphenyl-triazolon,


,

aus β-Diphenyl-benzenylhydrazidin und Phosgen. Die Base wurde mit Phosgen in Benzollösung ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter Quecksilberverschluß erhitzt, dann das Benzol zur Entfernung überschüssigen Phosgens etwas abdestilliert und das als weiße, krystallinische Masse ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt. Nachdem letzterem das salzsaure Hydrazidin durch verdünnte Salzsäure entzogen war, blieb ein chlorfreies Pulver zurück, das aus Alkohol in seideglänzenden, weißen Nadeln krystallisierte. Schmp. 223—224°. Löslich in Chloroform, siedendem Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Alkohol. Der Körper zeigte weder basische noch saure Eigenschaften.

0.3774 g Sbst.: 46.1 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{20}H_{15}ON_3$. Ber. N 13.42. Gef. N 13.46.

474. St. von Niementowski: Studien über Oxanhydroverbindungen. I.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

Als Oxanhydroverbindungen, im engeren Sinne Oxbenzimidazole, bezeichne ich diejenigen Derivate acylierter aromatischer *o*-Nitramine, welche in Reduktionsprozessen entstehen und ein Sauerstoffatom an den Imidazolring derart angelagert enthalten, daß dadurch aus dem fünfgliedrigen ein sechsgliedriger Heteroring entsteht. Den ersten Repräsentanten dieser Körperklasse habe ich im Jahre 1887 unter den Reduktionsprodukten des *m*-Nitro-*p*-methylacettoluids entdeckt[1]). In einer Reihe weiterer Arbeiten, welche zum Gegenstand die Anhydroverbindungen (Benzimidazole) hatten, wurden teils von mir selbst, zum Teil in Gemeinschaft mit W Baczyński, mehrere weitere derartige Verbindungen beschrieben[2]). Gleich im Anfang meiner Beschäftigung mit Oxanhydroverbindungen habe ich auch Hrn. Zyg. Bankiewicz veranlaßt, einige *ortho*-nitrierte Acylamine mit Schwefelammonium zu reduzieren, wobei ebenfalls Oxbenzimidazole aufgefunden wurden[3]).

Durch Reduktion des Dinitro-*p*-acetmethyltoluids mit Zinn und Salzsäure erhielt Pinnow[4]) ein Gemisch von zwei Körpern, $C_{10}H_{13}N_3O_2$ + aq und $C_{10}H_{12}ClN_3O_2$ + aq, die nach seiner Auffassung wahrscheinlich der Reihe der Oxanhydroverbindungen angehören.

Die Geschichte der ersten Oxanhydrobase in der Naphthalinreihe hängt mit der noch immer aktuellen Angelegenheit der Tautomerie der Benzimidazole zusammen. Sie nimmt ihren Ursprung in den Untersuchungen Raphael Meldolas und seiner Mitarbeiter[5]), gleichwie in einer Mitteilung von O. Markfeldt[6]). Im Jahre 1907 bewies O. Fischer auf Grund gemeinschaftlich mit H. Klöffler angestellter Versuche, daß der von Meldola, Eyre und Lane als (Krystall-

---

[1]) St. von Niementowski, diese Berichte **20**, 1875, 1880—1883 [1887].

[2]) St. von Niementowski, diese Berichte **25**, 862, 872 [1892]; **32**, 1462, 1469 [1899]; W. Baczyński und St. von Niementowski, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **1902**, 422; Chem. Zentralbl. **73**, II, 940 [1902].

[3]) Zyg. Bankiewicz, diese Berichte **21**, 2402 [1888]; **22**, 1396 [1889].

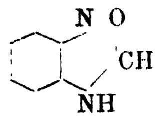
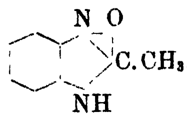
[4]) Joh. Pinnow, Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 521 [1900].

[5]) Raphael Meldola und F. W. Streatfeild, Journ. chem. Soc. Trans. **51**, 691 [1887]; R. Meldola und Percy Phillip Phillips, daselbst **75**, 1011 [1899]; R. Meldola und Lewis Eynon, daselbst, **77** 1159 [1900]; R. Meldola, John Vargas Eyre und Joseph Henry Lane, daselbst **83**, 1185 [1903].

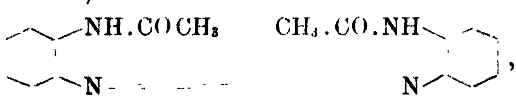
[6]) Oskar Markfeldt, diese Berichte **31**, 1174 [1898].

wasser enthaltendes) μ-Methylnaphthimidazol beschriebener Körper in Wirklichkeit zur Klasse der Oxanhydrobasen gerechnet werden muß. Dasselbe gilt von seiner Muttersubstanz, einem Oxäthenyltriaminonaphthalin [1]).

Mit Ausschluß der beiden letzten Derivate des Naphthalins sind die übrigen bekannten Oxanhydroverbindungen Abkömmlinge isomerer Toluidine. Die Anfangsglieder der Reihe: das vom *o*-Nitroformanilid derivirende Oxbenzimidazol (I) und sein nächstes Homologes, das vom *o*-Nitroacetanilid sich ableitende β-Methyl-oxbenzimidazol (II) blieben lange Zeit unbekannt.

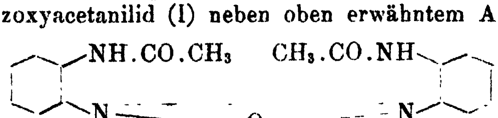
I.  II. 

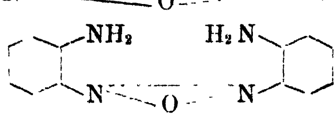
Zur Zeit der Entdeckung der ersten Oxanhydrobasen war die Schwierigkeit der Beschaffung reiner Ausgangsmaterialien Ursache dieser Vernachlässigung. Als später *o*-Nitranilin im Chemikalienhandel erschien, wurden sofort Versuche zur Darstellung jener beiden Körper angestellt. Anläßlich einer Mitteilung von Willstätter und Pfannenstiel [2]) gab ich bereits vor einigen Jahren in einer kurzen Notiz über *o*-Azoacetanilid,



die Beschreibung des Reduktionsvorganges am *o*-Nitro-acetanilid bei Anwendung von Zinkstaub in essigsaurer Lösung [3]).

Ähnlich wie nach diesem Verfahren kein Methyl-oxbenzimidazol entstand, konnte vorläufig auch in vielen anderen Versuchen der Körper nicht gefaßt werden; statt dessen wurden andere Körper gewonnen, so z. B. bei der Reduktion mit Natriumamalgam als Hauptprodukt das Azoxyacetanilid (I) neben oben erwähntem Azoacetanilid,

I. 

II. 

[1]) Otto Fischer, Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 88 [1907].

[2]) Richard Willstätter und Adolf Pfannenstiel, diese Berichte 38, 2351 [1905].

[3]) St. von Niementowski, diese Berichte 39, 742 [1906].

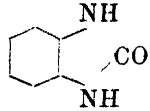
manchmal auch mit geringer Beimischung der Muttersubstanz des ersteren, d. i. *o*-Azoxyanilin (II). Die beiden Azoxykörper sind mittlerweile von Brand und Stohr dargestellt und beschrieben worden[1]).

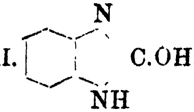
Bei den Reduktionen mit Zinn und Salzsäure resp. Zinnchlorür und Salzsäure werden ca. $^9/_{10}$ vom angewandten *o*-Nitro-acetanilid zum *o*-Nitranilin verseift. Aus dem übrigen Material entstehen β-Methylbenzimidazol, eine in scharlachroten Nieren krystallisierende, bei 226° schmelzende, näher noch nicht untersuchte Substanz, und geringe Mengen des β-Methyl-oxbenzimidazols[2]).

Erst beim Reduzieren des *o*-Nitroacetanilids mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung wurden, nach Maßgabe der Konzentration, größere Mengen des β-Methyl-oxbenzimidazols neben entsprechender sauerstofffreier Benzimidazolbase oder *o*-Aminoacetanilid gewonnen. Es zeigte sich weiter, daß auch das *o*-Nitroformanilid unter analogen Bedingungen die Mischung des Oxbenzimidazols mit Benzimidazol ergibt.

Auf diese Weise wurde schließlich das seit langer Zeit angestrebte Ziel, die Darstellung und Charakterisierung der einfachsten Oxanhydroverbindungen, erreicht. Die nicht geringe, hier aufgewandte Mühe hat sich belohnt, denn besonders das Prototyp der neuen Körper, das Oxbenzimidazol, ist in vollem Maße dank seiner unerwarteten Eigenschaften der näheren Untersuchung wert.

Bekanntlich leisten die bisher beschriebenen Oxanhydroverbindungen dem Angriff der chemischen Agenzien bedeutenden Widerstand; sie vertragen z. B. das Erhitzen auf höhere Temperaturen in zugeschmolzenen Röhren mit konzentrierter Salzsäure, das Einwirken der Alkalilaugen, der reduzierenden Mittel und dergl. Kontrastvoll ist demgegenüber das Verhalten des Oxbenzimidazols. Gelegentlich des Versuchs, den Imidazolring durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge zu spalten, wurde gefunden, daß als Hauptprodukt dieser Reaktion ein mit dem Ausgangsmaterial isomeres Produkt entsteht, der *o*-Phenylenharnstoff[3]) vom Schmp. 310°:

I. 

oder wie andere Forscher schreiben: II. 

[1]) K. Brand und Ed. Stohr, diese Berichte **39**, 4058 [1906].

[2]) Diese meine Versuche wurden bereits im Jahre 1896 unter gewöhnlichen Temperaturbedingungen ausgeführt. Neuerdings hat Friedrich Leuchs (diese Berichte **40**, 1084 [1907]) beim Arbeiten in der Kälte günstigere Resultate erzielt, er isolierte nämlich in 50-proz. Ausbeute das *o*-Aminoacetanilid.

[3]) Ch. Rudolph, diese Berichte **12**, 1296 [1879]; Eugen Lellmann und Emil Würthner, Ann. d. Chem. **228**, 221 [1885]; T. Sandmeyer, diese Berichte **19**, 2654 [1886]; A. Hartmann, diese Berichte **23**, 1046

Das Oxbenzimidazol erleidet hier in Lösung bei niedriger Temperatur eine intramolekulare Umlagerung zu einem offenbar symmetrisch gebauten Gebilde. Es konnte vorausgesehen werden, daß bei anderen Reaktionen, besonders solchen, die sich bei höheren Temperaturgraden abspielen, diese Umlagerung ebenso oder vielleicht noch leichter vor sich gehen wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf ca. 200°, durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (jedoch nicht durch Kochenlassen in alkalischen Lösungen!), durch Erhitzen mit Zinkstaub auf 230°, wobei bekanntlich bei anderen Oxanhydrobasen unter Abspaltung von Sauerstoff die entsprechenden Benzimidazole entstehen, erfolgt hier überall die Umlagerung des Oxbenzimidazols zum *o*-Phenylenharnstoff. Diese Reaktionen beweisen deutlich, daß *o*-Phenylenharnstoff beständiger ist als Oxbenzimidazol. Durch absichtlich angestellte Versuche wurde diese Annahme gestützt: durch Zinkstaub-Destillation, Erhitzen im Rohr mit Wasser oder Salzsäure, Einwirkenlassen des Benzoylchlorids auf alkoholische Lösungen des *o*-Phenylenharnstoffs wird dieser Körper nicht angegriffen. Es ist mir auch nicht gelungen, diejenigen Bedingungen aufzufinden, die die Umkehrung der Reaktion, die Umwandlung des *o*-Phenylenharnstoffs im Oxbenzimidazol, herbeiführen könnten. Auf Grund dieses Verhaltens, mit Rücksicht auf den Mangel farbiger Reaktion mit Eisenchlorid, angesichts der Existenz zweier analoger isomerer Verbindungen, Derivate des *m*- und *p*-Phenylendiamins, im Gegensatz zum niemals beobachteten Auftreten benzimidazolartiger Verbindungen in diesen Reihen, bin ich geneigt, anders, als dies von Seiten Kyms geschehen ist, der symmetrischen Formel (I) des *o*-Phenylenharnstoffs, der Substanz vom Schmp. 310°, den Vorzug zu geben. Gewisse Anzeichen der Existenz eines Körpers von der Hydroxyl enthaltenden Formel eines Benzimidazolons (II) habe ich bereits gefunden und hoffe, daß es gelingen wird, auch dieses dritte Isomere $C_7H_6ON_2$ in Substanz zu fassen.

Die Leichtigkeit, man könnte sagen die Tendenz, mit welcher das Oxbenzimidazol sich zum *o*-Phenylenharnstoff umlagert, ist zweifellos durch die große Beweglichkeit des am β-Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatoms bedingt; man darf somit erwarten, daß auch alle anderen, aus *ortho*-nitrierten Formaniliden entstehenden Oxbenzimidazole sich ebenso zu entsprechenden Harnstoffderivaten umlagern werden. Diese Voraussetzung gedenke ich demnächst an einem gemeinschaftlich

[1890]; O. Kym, Journ. f. prakt. Chem. [2] 75, 323 [1907]. Mit Rücksicht auf die Bemerkungen von A. Hartmann vergleiche man auch: Joseph Bendix, diese Berichte **11**, 2264 [1878].

mit Hrn. H. Křivsky durch Reduktion des *m*-Nitro-*p* formtoluids dargestellten Oxotolimidazol zu prüfen.

Nicht so selbstverständlich, obwohl schließlich durch dieselben Momente bedingt, ist auch die große Beweglichkeit des Sauerstoffatoms; diese äußert sich in dem leichten Übergang des Oxbenzimidazols in die sauerstofffreie Base, das Benzimidazol. Obgleich die hier hervortretenden Unterschiede in erster Linie nur quantitativer Natur sind, was z. B. besonders an den beim Oxbenzimidazol fast quantitativ verlaufenden Reaktionen mit Kaliumpermanganat resp. Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung im Vergleich mit denselben Vorgängen beim β-Methyl-oxbenzimidazol zu finden ist, sind diese Unterschiede nichtsdestoweniger derart groß, daß sie bereits beim oberflächlichen Beobachten bemerkt werden.

Das ursprünglich von mir entdeckte Methyl-oxäthenyldiaminotoluol wie auch die überwiegende Zahl der später beschriebenen Oxanhydroverbindungen wurden aus entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Die Oxtolimidazole von Zyg. Bankiewicz, gleich wie die beiden in vorliegender Mitteilung charakterisierten Oxanhydrobasen, wurden durch Reduktion mit Schwefelammonium gewonnen. Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials darf behauptet werden, daß sowohl unter Einwirkung des Schwefelammoniums, als auch des so energisch wirkenden Reduktionsgemisches wie Zinn und Salzsäure, in gleichem Maße Oxanhydroverbindungen entstehen können. Welches von beiden Reduktionsmitteln in einem gegebenen Falle bessere Resultate liefern würde, konnte nicht vorausgesehen und mußte erst durch das Experiment entschieden werden. Soweit meine Erfahrungen reichen, scheint die Natur in der Molekel der Nitroverbindung anwesender Radikale, gleichwie die Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit der acylierten Aminogruppe den verseifenden Agenzien gegenüber, ausschlaggebend dahin zu wirken, daß mit Schwefelammonium bei einfacheren aber wenig beständigen, gegen verseifende Einflüsse freier Säuren besonders empfindlichen Verbindungen, bessere Resultate erzielt werden, während Zinn und Salzsäure bei denjenigen Nitroverbindungen anzuwenden sind, die im Bau etwas komplizierter, im Benzolkern verschiedentlich, z. B. durch Methyl, Brom usw. substituiert sind. Wenn dennoch einige Lehrbücher, wie z. B. V. v. Richters »Chemie der Kohlenstoffverbingungen«, X. Aufl. vom Jahre 1905, redigiert von R. Anschütz (S. 678) oder Edgar Wedekinds: »Die heterocyclischen Verbindungen der organischen Chemie. 1901« (S. 134), gelegentlich der Erwähnung der Oxanhydrobasen kurzweg angeben, daß diese Körper »durch gemäßigte Reduktion mit Schwefelammonium

aus acylierten o-Nitranilinen entstehen« und meine ersten und auf diesem Gebiete grundlegenden Arbeiten übergehend, nur die Mitteilungen von Zyg. Bankiewicz zitieren, so werden dadurch nicht nur betreffs der Priorität der Entdeckung, sondern auch bezüglich der Entstehung der Verbindungen ungenaue, zum Teil direkt unrichtige Ansichten verbreitet. Solche Angaben erheischen Korrektur.

Schließlich sei bemerkt, daß ich gegenwärtig damit beschäftigt bin, die Oxbenzimidazole bezüglich der Möglichkeit des Auftretens in optisch-aktiven Modifikationen zu prüfen.

Experimenteller Teil.

o-Nitro-formanilid.

Auf Grund gewisser Angaben in der älteren Literatur, besonders in den Abhandlungen von Tobias[1]), welcher z. B. das Formanilid in 90-proz. Ausbeute während des viertelstündigen Erhitzens mit 90-proz. Ameisensäure gewann, konnte man annehmen, daß auch die Substitution des Wasserstoffatoms in der Aminogruppe des o-Nitranilins ähnlich leicht vor sich gehen würde. Demgegenüber zeigte das Experiment, daß sogar trotz der Anwendung eines 3- bis 4-fachen Überschusses wasserfreier Ameisensäure und Kochens während mehrerer Stunden, öfters bedeutende Mengen des o-Nitranilins zurückbleiben. Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, welche bekanntlich in analogen Fällen des Acetylierens ausgezeichnete Dienste leistet[2]), führt hier nicht zum Ziel. Offenbar erfolgt die Einführung der Acylgruppe in allen denjenigen Fällen recht schwer, in welchen die betreffenden acylierten Nitramine sehr leicht verseifbar sind. Bereits aus den Untersuchungen von Kleemann[3]) wissen wir aber, wie leicht verseifbar die acylierten o-Nitramine sind, z. B. das o-Nitracetanilid (Schmp. 78°), m-Nitro-p-acettoluid (Schmp. 94°), o-Nitro-β-acetnaphthalid (Schmp. 123°) u. dergl. Da die Verseifbarkeit der acylierten Nitramine resp. die Fähigkeit der Nitramine, sich zu formylieren, acetylieren u. dergl., offenbar abhängig ist von der Intensität der basischen Eigenschaften der betreffenden Nitramine, müßte erwartet werden, daß von den drei isomeren Nitranilinen gerade am schwersten das o-Nitranilin, am leichtesten das m-Nitranilin sich formylieren resp. acetylieren usw. würde. Obgleich ich vorläufig wegen Zeitmangel diese Voraussetzung durch direkte, quantitativ durchzuführende Versuche nicht geprüft habe, sehe ich ihre Bestätigung in der Tatsache,

[1]) G. Tobias, diese Berichte 15, 2452, 2866 [1882].
[2]) Zd. H. Skraup, Monatsh. f. Chem. 19, 458 [1898].
[3]) S. Kleemann, diese Berichte 19, 334 [1886].

daß in allen Fällen, in denen das *o*-Nitranilin der Firma E. de Haen (in Seelze bei Hannover), welches manchmal bis 20 % *p*-Nitranilin enthält, zur Anwendung kam, vorerst das *p*-Nitranilin total formyliert wurde, was sogar zum Verfahren zur Reinigung des käuflichen *o*-Nitranilins ausgebildet werden könnte.

Zur Darstellung des *o*-Nitro-formanilids wurden gewöhnlich 414 g (3 Mol.) *o*-Nitranilin mit der zwei- bis dreifachen Menge der berechneten wasserfreien Ameisensäure (also 272—414 g) unter Rückfluß 15—20 Stdn. lang gekocht. Falls größere Überschüsse der Ameisensäure zur Anwendung kamen, wurde die unangegriffene Säure abdestilliert; sonst wurde das Produkt entweder zur Krystallisation stehen gelassen oder direkt mit so viel Alkohol (ca. 1 l) versetzt, daß vorerst das schwerer lösliche *p*-Nitroformanilid auskrystallisierte. Nach Absaugen des *p*-Nitroformanilids und Abdestillieren des Äthylformiats aus den Mutterlaugen scheidet sich das *o*-Nitroformanilid krystallinisch aus. Das Rohprodukt befreit man von letzten Anteilen der *para*-Verbindung durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform, in welchem dieser Körper praktisch fast unlöslich ist, und reinigt schließlich durch Krystallisieren aus Alkohol.

Oxbenzimidazol.

Die Reduktion soll in ziemlich verdünnten Lösungen vorgenommen werden, also z. B. im Verhältnis von 2—2½ l alkoholischer Schwefelammoniumlösung auf je 100 g *o*-Nitro-formanilid. Die am besten durch Sättigen der alkoholischen Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff zubereitete Schwefelammoniumlösung soll mindestens 4-prozentig sein. Man kann auch festes Ammoniumsulfhydrat von Kahlbaum verwenden oder derart verfahren, daß *o*-Nitroformanilid in Alkohol suspendiert, mit Ammoniak versetzt und nachher bis zu dem Zeitpunkt mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird, bis völlige Lösung des Nitrokörpers erfolgt und der Schwefelwasserstoff im Überschuß vorhanden ist. Nach einigem Stehenlassen wird der Kolbeninhalt durch Abdestillieren des Alkohols auf ca. 150 ccm gebracht, vom abgeschiedenen Schwefel abfiltriert und über Nacht zur Krystallisation gestellt. Die dickkrystallinischen Abscheidungen werden abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol ausgewaschen; die entsprechend konzentrierten Filtrate geben zweite event. dritte Krystallisationen des Oxbenzimidazols. Dieses Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, wobei etwas Schwefel ungelöst zurückbleibt, auf konstanten Schmelzpunkt gebracht.

0.2105 g Sbst.: 0.4891 g CO_2, 0.0853 g H_2O. — 0.1636 g Sbst.: 0.3786 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.1466 g Sbst.: 25.8 ccm N (18.6°, 741 mm).

$C_7H_6ON_2$.	Ber.	C 62.68,	H 4.48,	N 20.90.
	Gef.	» 63.37, 63.11,	» 4.50, 4.57,	» 21.61.

Die letzten Mutterlaugen des Oxbenzimidazols enthalten das Benzimidazol, manchmal neben geringen Mengen *o*-Nitranilin, welches besonders dann reichlicher auftritt, wenn in etwas konzentrierteren Lösungen gearbeitet wurde, und der Alkohol viel freies Ammoniak enthalten hat. Diese Mutterlaugen können verschieden verarbeitet werden. Falls die Reaktion glatt verlaufen ist, genügt es, nach Neutralisation mit Essigsäure das Material aus Wasser umzukrystallisieren; Zusatz von etwas Tierkohle oder Ostrejkos Holzkohle erhöht die Reinheit des Produkts. Sind die Mutterlaugen vom *o*-Nitranilin gelb gefärbt, so muß dieses mit Wasserdampf abdestilliert oder mit Äther ausgeschüttelt werden. Im letzteren Fall vergesse man nicht, daß Benzimidazol in Äther ebenfalls etwas löslich ist, während also der erste Auszug gewöhnlich nur Nitranilin enthält, kann in den folgenden Auszügen auch Benzimidazol auftreten. Die wäßrigen, nach Ausschütteln mit Äther verbleibenden und vom Benzimidazol befreiten Lösungen geben öfters nach Abdampfen auf geringes Volumen Krystallisationen der letzten Reste des reinen Oxbenzimidazols. Die Ausbeute an Oxbenzimidazol beträgt in günstigsten Fällen 60—70% der theoretischen; den Rest bildet Benzimidazol.

Bei plötzlichem Erkalten der wäßrigen Lösungen krystallisiert das Oxbenzimidazol in weißen Nadeln; bei langsamem Verdunsten der kalt gesättigten Lösungen können große Krystalle erhalten werden. Es schmilzt bei 210° zur farblosen Flüssigkeit, welche bereits bei 212° Gasbläschen entwickelt. Auch nach ganzjähriger Belichtung im direkten Sonnenlicht war keine Verfärbung des Präparats zu erkennen, wodurch das Oxbenzimidazol sich auffallend von einigen homologen Oxanhydrobasen mit mehreren Methylgruppen, besonders vom Methyloxäthenyldiaminotoluol unterscheidet. Oxbenzimidazol ist löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, bedeutend schwerer löslich in Aceton; in Benzol und Äther praktisch unlöslich. Die wäßrigen Lösungen geben mit Eisenchlorid eine rötlichgelbe Färbung. Es ist weiter löslich in Alkalilaugen und Ammoniak, sowie in organischen und Mineralsäuren.

Chlorhydrat, $C_7H_6ON_2, HCl$. Schneeweiße, feine Nadeln oder derbe Kryställchen. In Wasser sehr leicht löslich. Schmelzpunkt unscharf von 200—214°, wo Gasentwicklung anfängt.

0.2076 g Sbst.: 0.1734 g AgCl.

$C_7H_6ON_2, HCl$. Ber Cl 20.79. Gef. Cl 20.65.

Goldsalz, $C_7H_6ON_2, HAuCl_4$, muß mit doppelt so großer Menge Goldchlorid als die theoretisch berechnete dargestellt werden, sonst entstehen Präparate, die bis 5% Gold zu wenig enthalten. Baumartig verästelte, goldgelbe, prismatische Nadeln, Schmp. 172°, etwas höher erhitzt: Entwicklung von Gasbläschen.

0.1822 g Sbst.: 0.0757 g Au.

$C_7H_6ON_2, HAuCl_4$. Ber. Au 41.60. Gef. Au 41.54.

Platinsalz, $(C_7H_6ON_2)_2H_2PtCl_6 + 2^1/_2$ aq. 0.55 g Oxbenzimidazol wurden in 5 ccm 20-prozentiger Salzsäure gelöst und mit heißer, angesäuerter Lösung von 2.5 g Platinchlorid versetzt. Beim Erkalten krystallisieren dicke, hellorange Säulchen, die im Capillarrohr bei 220° ausschäumen.

0.198 g Sbst.: 0.0537 g Pt. — 0.2318 g Sbst. verloren bei 103° 0.0146 g H_2O.

$(C_7H_6ON_2)_2H_2PtCl_6 + 2^1/_2$ aq. Ber. Pt 26.95, H_2O 6.23.
Gef. » 27.12, » 6.29.

0.2172 g Sbst. (bei 103° getrocknet): 0.0632 g Pt.

$(C_7H_6ON_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.75. Gef. Pt 29.09.

Mehrere Versuche zur Darstellung des reinen Nitrats scheiterten an der großen Empfindlichkeit des Oxbenzimidazols oxydierender Einwirkung der Salpetersäure gegenüber; selbst in denjenigen Fällen, in welchen unter Vermeidung jeden Überschusses der freien Säure gearbeitet wurde, konnte die Entstehung größerer Mengen von Oxalsäure immer beobachtet werden — ein augenfälliger Beweis der Lockerung der Kohlenstoffbindungen im Benzolkern, durch Beeinflussung des Oximidazolringes verursacht.

Ähnlich ungünstig verliefen auch die Versuche zur Darstellung des Silbersalzes. Obgleich auch hier, wie bei Benzimidazolen nach den Untersuchungen von Bamberger und Lorenzen[1]), in ammoniakalischen Lösungen des Oxbenzimidazols mit Silbernitrat in Wasser schwer lösliche, weiße Niederschläge entstehen, die auch schön krystallisiert erhalten werden konnten, besaßen dieselben trotz mehrfach abgeänderter Versuchsanordnung keine konstante Zusammensetzung und enthielten gewöhnlich kaum die Hälfte des für die Formel $C_7H_5ON_2Ag$ berechneten Silbers.

An anderer Stelle seiner Untersuchungen über Benzimidazole zeigte Bamberger gemeinschaftlich mit Berlé[2]), daß in alkalischen Lösungen durch Benzoylchlorid der Benzimidazolring aufspaltbar ist. Obwohl diese Reaktion durch die im hiesigen Laboratorium[3]) und die von O. Fischer[4]) gemachten Beobachtungen bedeutend in ihrer Allgemeinheit eingeschränkt worden ist, versuchte ich dennoch, sie auf Oxbenzimidazole zu übertragen, da man aus Analogiegründen gerade beim einfachsten Vertreter dieser Körperklasse günstige Resultate er-

[1]) Eugen Bamberger und Jul. Lorenzen, Ann. d. Chem. **273**, 280 [1893].

[2]) Eugen Bamberger und B. Berlé: Daselbst S. 342 [1893].

[3]) St. v. Niementowski, diese Berichte **32**, 1460 [1899]; Wl. Baczyński und St. v. Niementowski, Rozprawy W. mat-przyz. Ak. Um. **42**, 380 [1902].

[4]) Otto Fischer, diese Berichte **34**, 931 [1901].

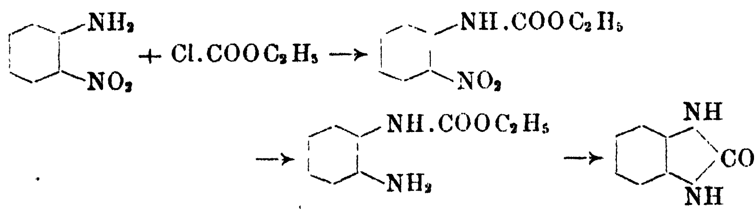
warten durfte. Das Ergebnis der Versuche war aber anders als vorausgesehen wurde.

Es wurde unter den allgemein bekannten Bedingungen der Benzoylierungsmethode nach Schotten-Baumann gearbeitet. Aus alkalischen Lösungen schieden sich aber derart geringe Quantitäten des bei 303° schmelzenden Dibenzoyl-*o*-phenylendiamins ab, daß dieselben kaum 1 % der angewandten Substanzmenge entsprachen. Die Aufspaltung des Oximidazolringes findet hier also in kaum nennenswertem Betrage statt. Das ganze übrige Material wurde in alkalischer Lösung neben Benzoesäure wiedergefunden und konnte von dieser auf Grund seiner geringeren Löslichkeit leicht getrennt und bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in genügend reinem Zustand vom Schmp. 303° erhalten werden.

0.2195 g Sbst.: 0.5039 g CO_2, 0.0901 g H_2O. — 0.1378 g Sbst.: 25.4 ccm N (20°, 734 mm).

$C_7H_6ON_2$. Ber. C 62.68, H 4.48, N 20.90.
Gef. » 62.61, » 4.56, » 20.35.

Die Analysen ergaben also die Formel $C_7H_6ON_2$, die identisch ist mit derjenigen des ursprünglichen Ausgangsmaterials. Natürlich lag hier die Annahme am nächsten, daß der Körper eine Umlagerung zum *o*-Phenylenharnstoff resp. Benzimidazolon erfahren hat. Unmittelbarer Vergleich meiner Substanz mit dem nach Rudolph[1]) aus *o*-Nitrophenylurethan dargestelltem Präparat:



bewies die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden beide Körper schneeweiß erhalten und schmolzen, auch mit einander gemischt, unveränderlich bei 310°, ja sogar bei 312°.

Auch durch Erhitzen mit 20-prozentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr lagert sich das Oxbenzimidazol zum *o*-Phenylenharnstoff um; die Reaktion ist hier aber weniger glatt. Nach $2^1/_2$-stündigem Erhitzen von 8 g Base mit 30 g Salzsäure auf 210—215° wurde das Rohr, das Gase unter Druck enthielt, geöffnet. Der dunkelgrün-

[1]) Ch. Rudolph, diese Berichte **12**, 1295 [1879].

liche Röhreninhalt wurde auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen; dabei wurde die Nuance des Niederschlags immer bläulicher, schließlich tief violettbläulich, während gleichzeitig das saftgrüne Filtrat in dem Maße, als es verdünnter wurde, im auffallenden Licht immer deutlichere, leuchtend rote Fluorescenz annahm. Der Niederschlag wurde mit ca. 200 ccm Wasser ausgekocht und die Lösung vom violetten Farbstoff abfiltriert. Durch dreistündiges Erhitzen der wäßrigen Lösung bis fast zum Sieden begünstigt man das Zusammenballen der letzten Spuren des Farbstoffes und erreicht dadurch, daß aus dem Filtrat schneeweißer *o*-Phenylenharnstoff krystallisiert. Weitere Mengen dieses Körpers schieden sich aus den ersten salzsauren Filtraten beim annähernden Neutralisieren mit Ammoniak als dickes, bald krystallinisch erstarrendes Öl aus, welches mit etwas Äther zur Entfernung der leichter löslichen Körper ausgewaschen wurde. Die vom Öl abfiltrierte wäßrige Lösung wurde mit Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherauszüge, zusammen mit denjenigen ätherischen Lösungen, welche vom Auswaschen des Öls zurückgeblieben waren, gaben, wie gewöhnlich verarbeitet, geringe Quantitäten des *o*-Phenylendiamins. In denselben Fraktionen wurde noch ein in feinen weißen Nadeln krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt ca. 80°, aufgefunden, der jedoch noch nicht in genügend reinem Zustand erhalten worden ist. Es liegt hier wahrscheinlich Benzimidazolon resp. sein Hydrat vor. — Als Hauptprodukte der Reaktion resultierten also *o*-Phenylenharnstoff und ein noch nicht endgültig definierter, niedrig schmelzender Körper, neben geringen Mengen von *o*-Phenylendiamin und violettem Farbstoff, dessen Entstehung auf Einwirkung des Sauerstoffs des Oximidazolringes und eingeschlossener Luft zurückzuführen ist.

Beim Erhitzen des Oxbenzimidazols mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr während 8 Stunden auf 180—200° wurde als Hauptprodukt ebenfalls *o*-Phenylenharnstoff gewonnen; daneben entstanden: ein in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe und rötlicher Fluorescenz löslicher Farbstoff und geringe Mengen des β-Methyl-benzimidazols, welches in Form des Platinsalzes isoliert wurde.

0.1974 g Sbst.: 0.0611 g Pt.

$[C_7H_6N_2]_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.18. Gef. Pt 30.95.

Durch 10-stündiges Kochenlassen mit konzentrierter Kalilauge, resp. zweitägiges Kochen mit Natronlauge, wurde der Körper nicht angegriffen; er reagierte erst bei viertelstündigem Erhitzen mit festem Kaliumhydroxyd auf 190—200°. Die dunkel gefärbte Schmelze wurde in Wasser gelöst und von braunen Flocken abfiltriert. Durch vorsichtigen Säurezusatz wurde die Hauptmenge des Alkalis abge-

stumpft, wobei gleichzeitig der o-Phenylenharnstoff ausfiel. Nach abermaliger Filtration wurde die Lösung nahe bis zur Neutralität gebracht, was die Ausscheidung des Benzimidazols bewirkte. Die letzten Mutterlaugen gaben schließlich an Äther geringe Mengen des o-Phenylendiamins. Das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte: 40 % o-Phenylenharnstoff, 25 % Benzimidazol, 5 % o-Phenylendiamin, der Rest dunkelbraune, nicht näher untersuchte Nebenprodukte.

Am glattesten, fast quantitativ, verlief die Umlagerung zum o-Phenylenharnstoff, als Oxbenzimidazol mit der zehnfachen Menge Zinkstaub innig gemischt, anderthalb Stunden auf 230° erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde durch Auskochen mit Alkohol ausgezogen.

Alle beschriebenen Vorgänge ergaben als Hauptprodukt o-Phenylenharnstoff; bei der Benzoylierungsmethode nach Schotten und Baumann war der Körper fast alleiniges, beim Erhitzen mit Zinkstaub in strengem Sinne des Wortes einziges Reaktionsprodukt. Die beiden weiteren, nunmehr zu beschreibenden Reaktionen, Oxydation mit Permanganat und Reduktion mit Ferrosalz, verursachen den Verlust des Sauerstoffatoms des Oximidazolringes unter Bildung des Benzimidazols, d. i. der Vorgang, welcher bereits mit der vorher charakterisierten intramolekularen Umlagerung bei der Einwirkung des Wassers im zugeschmolzenen Rohr, besonders aber in der Kalischmelze in Konkurrenz trat.

Die wäßrige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Oxbenzimidazols wurde in der Hitze so lange mit Kaliumpermanganat versetzt, als sie noch rasch entfärbt wurde. Die mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit gab an Äther reines Benzimidazol ab.

Das Oxbenzimidazol wurde in überschüssigem Ammoniak gelöst, mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und mit annähernd der 20-fachen Menge Ferrosulfat anfänglich schwach, später bis fast zum Sieden, im ganzen zwei Stunden lang, erhitzt. Die wäßrige Losung gab nach Abfiltrieren des schwarzen Niederschlages der Eisenverbindungen, Krystallisationen des reinen Benzimidazols.

Umso auffälliger angesichts des glatten Verlaufes dieser beiden Reaktionen ist die Unempfindlichkeit des Oxbenzimidazols gegenüber Perhydrol. In kleinen Mengen fur sich auf 200—220° erhitzt, liefert es Benzimidazol.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, wurden parallel mit den am Oxbenzimidazol vorgenommenen Versuchen auch solche mit o-Phenylenharnstoff durchgefuhrt. Es wurde dabei die große Beständigkeit dieses Körpers konstatiert; er erleidet nämlich keine Veränderung sowohl unter dem Einfluß des Benzoylchlorids in alkalischen Losungen, als auch während des Erhitzens mit konzentrierter Salz-

säure oder Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 200°; sogar während des Destillierens mit Zinkstaub in der Rotglut geht die Hauptmenge unverändert in die Vorlage über.

β-Methyl-oxbenzimidazol.

Die Reduktion des o-Nitro-acetanilids mit Schwefelammonium wurde unter ganz analogen Bedingungen durchgeführt, wie die beim Oxbenzimidazol angegebenen. Während des schließlichen Reinigens des Methyl-oxbenzimidazols durch Umkrystallisieren aus Wasser, könnte hier irreführend wirken, daß gewöhnlich neben einander drei verschiedene Krystallisationen auftreten, nämlich matt-weiße Nadeln, sechsseitige Täfelchen, die in die Form länglicher Säulchen übergehen, und anscheinend oktaedrische Kryställchen. Jedoch alle diese Formen schmelzen gleichzeitig, auch in Mischungen; auch sonst besitzen sie übereinstimmende Eigenschaften. Während des Reinigens des rohen Methyl-oxbenzimidazols begegnet man hier öfters einer gelblich gefärbten Fraktion vom Schmp. 208°, die auf Grund der Analysen u. dergl. als p-Nitroacetanilid erkannt wurde. Der Körper stammt selbstverständlich vom p-Nitranilin-Gehalt des ursprünglich zur Acetylierung verwandten o-Nitranilins. Er haftet hartnäckig der Oxanhydroverbindung an, die nur schwer von ihm befreit werden kann, entweder durch fraktionierte Krystallisation oder durch vorsichtiges Auflösen in Ammoniak. Es ist recht auffällig, daß p-Nitroacetanilid aus den Reduktionsprozessen unverändert hervorgeht, in welchen die o-Nitroverbindnng leicht reduziert wird.

Die Mutterlaugen der ersten Ausscheidungen des β-Methyl-oxbenzimidazols enthalten β-Methyl-benzimidazol und zwar in annähernd gleichem Mengenverhältnis.

0.2659 g Sbst.: 0.6237 g CO_2, 0.1384 g H_2O. — 0.1404 g Sbst.: 0.3374 g CO_2, 0.0696 g H_2O. — 0.1247 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 737 mm).

$C_8H_8ON_2$.	Ber.	C 64.86,	H 5.41,	N 18.92.
	Gef.	» 63.97, 65.53,	» 5.78, 5,51,	» 19.20.

β-Methyl-oxbenzimidazol ist schneeweiß, am Licht fast vollkommen unveränderlich und schmilzt unter gleichzeitigem Ausschäumen bei 251°. Es ist in heißem Wasser und in Alkoholen leicht löslich, in Äther schwer löslich, in anderen öfters gebrauchten organischen Solvenzien praktisch unlöslich. In Säuren und Alkalien, auch in Ammoniak leicht löslich.

Chlorhydrat, $C_8H_8ON_2, HCl$, weiße, bereits in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, im Vergleich zum Chlorhydrat des Oxobenzimidazols bedeutend leichter löslich.

0.1939 g Sbst.: 0.1510 g AgCl.

$C_8H_8ON_2$, HCl. Ber. Cl 19.22. Gef. Cl 19.25.

Chloraurat, $C_8H_8ON_2$, $HAuCl_4$, goldgelbe, breite Säulchen, die bei 165° erweichen und bei 175° unter Entwicklung von Gasbläschen schmelzen.

0.1923 g Sbst.: 0.0762 g Au.

$C_8H_8ON_2$, $HAuCl_4$. Ber. Au 40.41. Gef. Au 39.93.

Chlorplatinat, $[C_8H_8ON_2]_2H_2PtCl_6$. Gelbe, glänzende Säulchen. Schmp. 245°.

0.1660 g Sbst.: 0.0456 g Pt.

$[C_8H_8ON_2]_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.61. Gef. Pt 27.47.

Das Sulfat bildet weiße Nadeln oder etwas bräunlich gefärbte, jedoch durchsichtige Tafeln; sehr löslich in Wasser; Schmp. 174°.

Das reine Nitrat konnte aus denselben Gründen wie beim Oxbenzimidazol nicht dargestellt werden. Im Gegensatz zum Anfangsglied der Reihe erleidet das β-Methyl-oxbenzimidazol in alkalischen Lösungen durch Benzoylchlorid keine Veränderung; ebenso widersteht es der Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 210° oder bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung des Perhydrols; dagegen wird es durch Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung oder durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung leicht in β-Methyl-benzimidazol übergeführt.

Wesentlich verschieden kann die Einwirkung von Schwefelammonium auf *o*-Nitroacetanilid verlaufen, wenn die Konzentration der reagierenden Lösung größer ist; neben Methylbenzimidazol tritt dann *o*-Aminoacetanilid auf, manchmal begleitet von geringen Mengen *o*-Azoacetanilid, während die Oxanhydrobase völlig verschwindet. In fast quantitativ verlaufender Reaktion wurde das *o*-Aminoacetanilid als Hauptprodukt neben Methylbenzimidazol gewonnen, als z. B. 120 g *o*-Nitroacetanilid in 800 ccm Alkohol gelöst, mit 100 ccm konzentrierter, wäßriger Ammoniaklösung versetzt, zwei Tage lang durch Schwefelwasserstoff in lebhaftem Strom gesättigt und weiter wie gewöhnlich verarbeitet wurden. Ich übergehe an dieser Stelle die Details der Versuche und die Belaganalysen und verweise diesbezüglich auf meine ausführliche Mitteilung in den Schriften der Akademie der Wissenschaften in Kraków. Der Nachweis der Existenz des *o*-Aminoacetanilids, $C_8H_{10}ON_2$, und des β-Methyl-oxbenzimidazols, $C_8H_8ON_2$, hat angesichts ihrer nahen quantitativen Zusammensetzung besondere Wichtigkeit für die Chemie der Oxanhydroverbindungen.

Es verbleibt mir noch, in aller Kürze derjenigen Versuche zu gedenken, welche am *o*-Nitro-acetanilid mit anderen Reduktionsmitteln unternommen wurden. Indem ich diesbezüglich auf die zusammenfassenden Bemerkungen der Einleitung verweise, will ich nur noch über Reduktionen unter Anwendung von 4½-prozentigem Natriumamalgam etwas eingehender berichten.

Als 50 g *o*-Nitroacetanilid, in 220 g Alkohol suspendiert, mit 600 g Natriumamalgam in kleinen Portionen unter Kühlung reduziert wurden, wobei

durch Zusetzen der Essigsäure von Zeit zu Zeit für das Erhalten der schwach sauren Reaktion während des ganzen Vorganges gesorgt worden mußte, entstand im Laufe von 24 Stunden eine rotgelbe Krystallausscheidung, welche durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol leicht in schwer lösliches *o*-Azoacetanilid und leicht lösliches Azoxyacetanilid getrennt werden konnte. Das Azoxyacetanilid ist bereits von Brand und Stohr als ein bei 185° schmelzender Körper beschrieben worden [1]) Ich fand den Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 182°; den übrigen Angaben dieser Forscher sei hinzugefügt, daß der Körper ausgezeichnet krystallisiert, in Alkoholen und Aceton sehr leicht löslich, in Benzol und Schwefelkohlenstoff etwas schwerer, in Benzin und Wasser, auch in der Siedehitze, sehr wenig löslich ist. Das Mengenverhältnis der beiden Körper im Reaktionsprodukte war annähernd gleich: es ist selbstverständlich von wechselnden Bedingungen der Temperatur, Konzentration, Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile u. dergl. in hohem Grade abhängig. Als z. B. 100 g *o*-Nitroacetanilid in 400 g Alkohol mit 1350 g Natriumamalgam unter sonst gleichen Bedingungen reduziert wurden, schieden sich 80 g *o*-Azoacetanilid aus: die Mutterlauge enthielt indes an Stelle des *o*-Azoxyacetanilids, das verseifte Produkt, das *o*-Azoxyanilin. Auch dieser bei 115° schmelzende Körper ist bereits von Brand und Stohr l. c. beschrieben worden. Die Verbindung ist ebenfalls in den meisten organischen Solvenzien, auch in Äther, sehr leicht löslich.

Lwów, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

475. Zyg. v. Jakubowski: Über 5-Chinolin-carbonsäure. I.

[Mitgeteilt der Akademie der Wissenschaften in Kraków.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

Die Frage der Existenzfähigkeit zweier isomerer Derivate des Chinolins in 5-Stellung ist noch unentschieden, obgleich die ersten Beobachtungen, die Isomerie der 5-Carbonsäuren betreffend, schon vor mehr als zwanzig Jahren gemacht wurden. In diesen Berichten [2]) wurde im vorigen Jahre in einer von mir und Niementowski publizierten Abhandlung eine kurze Zusammenstellung der betreffenden Studien von Lellmann und seinen Mitarbeitern gegeben und das von allgemeineren Gesichtspunkten an der Entscheidung dieser Frage Interessante betont.

Diese Arbeit hat als Zweck die Darstellung der 5-Chinolincarbonsäure auf eine von den bisher benutzten Methoden abweichende

[1]) K. Brand und Ed. Stohr, diese Berichte **39**, 4058 [1906].

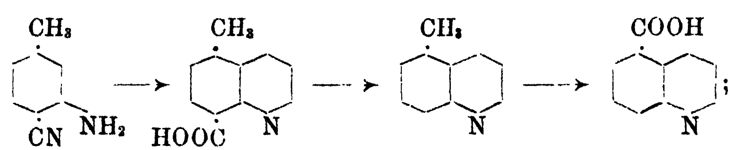
[2]) Z. Jakubowski und S. Niementowski, diese Berichte **42**, 636 [1909].

Weise. Als Zwischenprodukte wurden 5-Methyl-8-chinolin-carbonsäure und 5-Methyl-chinolin erhalten.

Hier darf bemerkt werden, daß manche Lehrbücher der organischen Chemie das 5-Methyl-chinolin unter den bekannten Verbindungen aufzählen, was jedoch irrtümlich ist. In der Literatur der homologen Chinoline kann man nur in der Arbeit von Skraup und Brunner[1]) eine Notiz finden, die diesen Fehler verursachen konnte. Sie geben an, daß durch Erhitzen des *m*-Toluidins mit Schwefelsäure, Glycerin und Nitrobenzol neben dem hauptsächlich entstehenden *m*-Methyl-chinolin eine etwas höher siedende Fraktion erhalten wurde. Aus dieser Fraktion dargestelltes Pikrat schmolz bei 197—198°, also mehrere Grade niedriger, als das Pikrat des *m*-Methyl-chinolins. »Versuche, das dem Pikrat zugrunde liegende vermutliche Toluchinolin zu isolieren, scheiterten, einmal an experimentellen Schwierigkeiten, weiter daran, daß es zweifellos nur in sehr kleinen Mengen vorlag« (Monatsh. f. Chem., loc. cit.).

Weil das Pikrat des *ana*-Methyl-chinolins bei 210—213° schmilzt, ist es zweifelhaft, ob diese kleine Quantität der von Skraup und Brunner für das Pikrat des *ana*-Methylchinolins gehaltenen Verbindung uberhaupt ein solches war.

Das Ausgangsprodukt für die Darstellung der oben aufgezählten Verbindungen war das *o*-Amino-*p*-tolunitril, das mit Glycerin nach der Methode von Skraup unter Anwendung von Arsensäure kondensiert, direkt *ana*-Methyl-*o*-chinolincarbonsäure gibt:



gleichzeitig mit der Kondensation wird also die Cyangruppe verseift.

Durch Destillation der Säure mit Calciumhydroxyd wurde das *ana*-Methyl-chinolin erhalten und dieses zur Chinolin-5-carbonsäure oxydiert. Diese Säure stimmte im Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften mit der von Lellmann und Alt erhaltenen »*pseudo*-Chinolin-*ana*-carbonsäure« überein.

Ehe man weitere Schlüsse aus diesen Resultaten zieht, muß abgewartet werden, bis die einander widersprechenden Angaben von Skraup und Lellmann über die Synthese der 5-Chinolin-carbonsäure auf ihre Richtigkeit untersucht werden. Die Experimente in dieser Richtung sind unternommen.

[1]) Z. Skraup und Brunner, Monatsh. f. Chem. 7, 141 [1886].

Experimenteller Teil.

Synthese der *ana*-Methyl-*o*-chinolincarbonsäure.

Das Material zur Skraupschen Synthese wurde aus *m*-Nitro-*p*-toluidin nach der Vorschrift von v. Niementowski erhalten[1]).

Mit Nitro-tolunitril verläuft die Reaktion äußerst heftig, aus der Reaktionsmasse konnte kein einheitlicher Körper gewonnen werden. Die Anwendung des Gemisches von Nitro- und Aminotolunitril hat ebenfalls keine guten Resultate ergeben. Es wurde also das Amidotolunitril allein mit Schwefelsäure und Glycerin unter Zusatz von Arsensäure als Oxydationsmittel zusammengeschmolzen. Längeres Erhitzen führt zur Bildung des Produktes der Kondensation und gleichzeitiger Verseifung des Nitrils, kürzeres Erwärmen, das die Erhaltung des Cyanderivates bezweckte, ergab unkrystallisierbare Produkte. Es ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, daß die Verseifung der Bildung des Chinolinringes vorangeht. Mit dieser Annahme stimmt jedoch die Beobachtung nicht überein, daß die Kondensation mit Methylanthranilsäure nur sehr kleine Mengen des Chinolinderivates ergibt. Aus diesem Grunde könnte man eher annehmen, daß leichter, als aus der Methylanthranilsäure, das Chinolinderivat aus ihrem Cyanid entsteht. Es fehlen jedoch in der Literatur Angaben, die diese Hypothese zu bestätigen und zu verallgemeinern erlauben würden.

Nach allen diesen Versuchen wurde folgende Methode der Darstellung und Reinigung der *o*-Methyl-chinolin-*ana*-carbonsäure ausgearbeitet:

15 g Arsensäure wurden in dem Gemisch von 30 g Schwefelsäure und 20 g Glycerin in einem Kolben mit Rückflußrohr gelöst, mit 10 g Aminotolunitril versetzt und im Ölbade ungefähr 10 Stunden auf 140—145° erhitzt. Nach ca. 6 Stunden tritt starkes Schäumen der Reaktionsmasse ein. Trotz teilweiser Verkohlung wurde weiter erhitzt, bis eine Probe, mit Wasser verdünnt und filtriert, mit konzentrierter Sublimatlösung einen reichlichen krystallinischen Niederschlag gab. Der Inhalt des Kolbens wurde mit siedendem Wasser verdünnt, von ausgeschiedener Kohle abfiltriert, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf kleine Mengen einer flüchtigen Verbindung, welche in der Synthese entstand, abgeblasen. Der ätherische Auszug des Destillats enthält die Base, deren Pikrat im Aussehen und Schmelzpunkt mit dem Pikrat des *ana*-Methylchinolins übereinstimmt. Man kann daher annehmen, daß während des Erhitzens mit Schwefelsäure die Carboxylgruppe der Methylchinolincarbonsäure teilweise abgespalten wurde.

Der Rückstand nach dem Abblasen mit Wasserdampf wurde mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssigem Quecksilberchlorid versetzt. Es schied sich das Doppelsalz des Chinolinderivates mit Sublimat in Gestalt kleiner

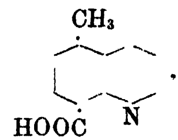
[1]) Stefan von Niementowski, Journ. f. prakt. Chem. [2] **40**, 4 [1889].

Kugeln oder auch in Nadeln. Die Menge des Salzes betrug gewöhnlich das Doppelte vom Gewicht des zur Synthese angewandten Nitrils, was 70% der theoretischen Ausbeute entspricht. Es wurde zweckmäßig aus verdünnter salzsäurehaltiger Sublimatlösung umkrystallisiert.

Zwecks Darstellung der Methylchinolincarbonsäure selbst wurde das mehrmals umkrystallisierte Salz in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingeengt. Die krystallinische Ausscheidung des chlorwasserstoffsauren Salzes wurde gelöst und die freie Säure durch Versetzen mit Soda und Ansäuern mit Essigsäure gefällt. Zur Analyse wurde sie aus verdünntem Alkohol, dann aus Wasser einige Male umkrystallisiert.

Die

ana-Methyl-*o*-chinolincarbonsäure,



krystallisiert aus Wasser in kleinen, silberglänzenden Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei 173—174° schmelzen. Sie löst sich leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther, sehr leicht in Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und Mineralsäuren; mit Salpetersäure bildet sie ein schwer lösliches Salz. In kalter verdünnter Essigsäure löst sie sich nicht.

0.1961 g Sbst. (lufttrocken): 0.5095 g CO_2, 0.0861 g H_2O.

$C_{11}H_9O_2N$. Ber. C 70.60, H 4.81, N 7.47.

Gef. » 70.80, » 4.91, » 7.39.

Ammoniumsalz, $C_{11}H_8O_2N.NH_4 + 1aq$, krystallisiert aus Wasser in kleinen silberglänzenden Blättchen. Es wurde über einem Gemisch von Kaliumhydroxyd und Salmiak getrocknet. An der Luft zersetzt es sich vollständig, es bleibt reine Methylchinolincarbonsäure zurück. Der Gewichtsverlust entspricht einem Molekül Ammoniak und Wasser.

0.2936 g Sbst verliert an der Luft 0.0482 g.

$C_{11}H_8O_2N.NH_4 + 1aq$. Ber. $NH_3 + H_2O$ 15.76. Gef. $NH_3 + H_2O$ 16.40.

Calciumsalz, $(C_{11}H_8O_2N)_2Ca + 8aq$ (?), bildet kleine weiße Nadeln, die sowohl in kaltem, als auch in warmem Wasser gleich schwer löslich sind. Die ganze Quantität des Krystallisationswassers läßt sich nicht durch Erwärmen des Salzes ohne Zersetzung vertreiben.

0.1870 g Sbst.: 0.0340 g $CaCO_3$. — 0.1287 g Sbst.: 0.0132 g CaO.

$(C_{11}H_8O_2N)_2Ca + 8aq$. Ber. Ca 7.19. Gef. Ca 7.27, 7.33.

Kupfersalz, $(C_{11}H_8O_2N)_2Cu$, durch Kochen der ammoniakalischen Lösung der Säure und des Kupferacetates in Gestalt kleiner blaßblauer Nadeln erhalten. In Wasser fast unlöslich.

0.1595 g Sbst.: 0.0293 g CuO.

$(C_{11}H_8O_2N)_2Cu$. Ber. Cu 14.60. Gef. Cu 14.34.

Chlorwasserstoffsaures Salz, aus verdünnter Salzsäure silberweiße, konzentrisch zusammengewachsene Nadeln, die krystallwasserhaltig sind. In Wasser leicht löslich. An der Luft verliert das Salz die Salzsäure.

Nitrat, $C_{11}H_9O_2N, HNO_3$, lange, seideglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich sind.

0.0947 g Sbst.: 9.40 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{11}H_9O_2N, HNO_3$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.17.

Pikrat, $C_{11}H_9O_2N, C_6H_3O_7N_3$, krystallisiert aus Alkohol in dünnen gelben Nadeln, die bei 205—207° schmelzen.

0.1713 g Sbst.: 19.25 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{11}H_9O_2N, C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 13.50. Gef. N 12.50.

Chloroplatinat, $(C_{11}H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$, schwach gelbe, konzentrisch zusammengewachsene, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

0.2360 g Sbst.: 0.0585 g Pt.

$(C_{11}H_9O_2N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.86. Gef. Pt 24.79.

Dichromat, $(C_{11}H_9O_2N)_2H_2Cr_2O_7$, orange Stäbchen, in Wasser schwer löslich.

0.2146 g Sbst.: 0.0555 g Cr_2O_3.

$(C_{11}H_9O_2N)_2H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 17.60. Gef. Cr 17.52.

Darstellung des *ana*-Methyl-chinolins.

Es wurde Methyl-chinolin-carbonsäure, mit feuchtem Kalk verrieben, aus einem Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrome destilliert; eventuell wurde reines Calciumsalz in kleinen Retorten der trocknen Destillation unterworfen. In beiden Fällen wurde ein oranges Öl erhalten (Ausbeute ca. 40 %), das nach einiger Zeit geringe Mengen eines krystallinischen Niederschlages abschied. Unbekümmert um diese Ausscheidung wurde das Öl destilliert, wobei beinahe das ganze Quantum zwischen 250—260° sott. Der feste Rückstand, aus Alkohol unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert, bildete kleine weiße Nadeln, die bei 200—202° schmolzen, wahrscheinlich ein neues Dimethyl-dichinolyl, dessen Entstehung hier erwartet werden konnte, auf Grund der analogen Synthese des 2.7'-Dichinolyls aus chinaldinsaurem Calcium [1]). Die Verbindung ist mit 5.5'-Dimethyl-8.8'-dichinolyl nicht identisch, was durch die Bestimmung des Schmelzpunktes des Gemisches beider Körper bewiesen wurde.

Zur Analyse wurde das *ana*-Methylchinolin durch Krystallisation seines Quecksilberchlorid-Doppelsalzes gereinigt, das Salz mit Lauge zersetzt, die Base mit Äther ausgezogen und fraktioniert.

---

[1]) E. Besthorn und I. Ibele, diese Berichte **37**, 1243 [1904].

ana-(5)-Methyl-chinolin,  $= C_{10}H_9N$, ist eine ölige farblose Flüssigkeit von starkem, nicht unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack, die bei 253—255° siedet (mit verkürztem Thermometer bei 735 mm Barometerdruck gemessen). Mit Äther oder Alkohol in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser sehr schwer löslich.

0.1899 g Sbst.: 0.5820 g CO_2, 0.1105 g H_2O. — 0.1470 g Sbst.: 12.80 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{10}H_9N$. Ber. C 83.90, H 6.30, N 9.80.
Gef. » 83.44, » 6.51, » 9.80.

Pikrat, $C_{10}H_9N, C_6H_3O_7N_3$, bildet kleine, hellgelbe, in Alkohol und Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, die bei 200° erweichen und bei 210—213° schmelzen.

0.1120 g Sbst.: 15.50 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{10}H_9N, C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 15.10. Gef. N 15.20.

Quecksilberchloriddoppelsalz, $C_{10}H_9N, HCl, HgCl_2$, kleine farblose Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. In der Zusammensetzung weicht es von analogen Salzen anderer Chinolinbasen ab, es enthält zweimal so viel Sublimat als jene.

0.3517 g Sbst.: 0.1814 g HgS, 0.3340 g AgCl.

$C_{10}H_9N, HCl, HgCl_2$. Ber. Hg 44.40, Cl 23.62.
Gef. » 44.45, » 23.48.

Chloroplatinat, $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 1$ aq, bildet kleine hellorange Nadeln, äußerst schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Salzsäure.

0.1153 g Sbst.: 0.0031 g Gewichtsverlust bis 105°. — 0.1017 g bei 105° getrockneter Sbst.: 0.0286 g Pt.

$(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 1$ aq. Ber. H_2O 2.53. Gef. H_2O 2.69.
$(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.13. Gef. Pt 28.04.

Das Jodmethylat entsteht beim Stehenlassen der ätherischen Lösung der Base mit Methyljodid. Gelbe, seideglänzende Nadeln, die bei 105° schmelzen.

Oxydation des *ana*-Methylchinolins zur »*pseudo*-Chinolin-*ana*-carbonsäure«.

Die Oxydation wurde in wäßriger Lösung mittels berechneter Mengen Chromsäure und Schwefelsäure durchgeführt.

1 g der Base und 1.5 g CrO_3 wurden in 7 g Wasser und 2.4 g Schwefelsäure gelöst und im geschlossenen Rohr auf 150° 3 Stdn. lang erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak versetzt, die unangegriffene Base mit Äther ausgezogen, die wäßrige Flüssigkeit von Chromhydroxyd abfiltriert und mit Essig-

säure angesäuert. Man erhält auf diese Weise etwa 0.3 g rohe Chinolin-carbonsäure. Die Oxydation in der Lösung starker Schwefelsäure gibt keine bessere Ausbeute.

Die rohe Chinolin-carbonsäure wurde aus starker Salzsäure umkrystallisiert und das Chlorhydrat mit Ammoniak und Essigsäure zersetzt.

Die erhaltene Säure zeigt alle Eigenschaften, in denen sich nach Lellmann und Alt die *pseudo*-Chinolin-*ana*-carbonsäure von der *ana*-Carbonsäure unterscheidet. Ihr Schmelzpunkt 338—340° (korr.) und das Verhalten sowohl des Chlorhydrates gegen Wasser, als auch des Ammoniumsalzes gegen Salze der Schwermetalle stimmen mit den Angaben der oben genannten Forscher überein.

Zum Schlusse möchte ich noch für die wertvollen Ratschläge, welche mir seinerzeit reichlich erteilt wurden, dem Hrn. Prof. v. Niementowski meinen besten Dank aussprechen.

Lwów, Techn. Hochschule, Laboratorium für Allgemeine Chemie.

476. Fr. Fichter und Walter Tamm: Die elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride [1]).

(Eingegangen am 28. Oktober 1910.)

Um die allgemeine Anwendbarkeit der elektrolytischen Reduktion der Sulfochloride zu Mercaptanen zu prüfen, wurden die früher am Benzol-sulfochlorid, am *p*-Toluol-sulfochlorid und am 2-Nitro-toluol-4-sulfochlorid durchgeführten Versuche ausgedehnt auf das α-Naphthalin-sulfochlorid, das β-Naphthalin-sulfochlorid, das *m*-Benzol-disulfochlorid, das *p*-Anisol-sulfochlorid, das *m*-Nitro-benzolsulfochlorid und das *p*-Dimethylanilin-sulfochlorid, und zwar in allen sechs Fällen mit positivem Ergebnis. Neben den Mercaptanen wurden in der Regel noch die Sulfinsäuren erhalten und durch Überführung in die Diarylsulfon-hydroxylamine [2]) charakterisiert.

α-Naphthalin-sulfochlorid.

Als Kathode dient ein unten zu einem zylindrischen Kolben erweiterter Bleistab von 40 qcm eingetauchter Oberfläche, der gleich-

[1]) Frühere Mitteilungen siehe Verh. der Naturf. Ges. in Basel **19**, 37 [1908]; Ztschr. f. Elektrochemie **13**, 310 [1907]; diese Berichte **42**, 4308 [1909].

[2]) R. Otto, Ann. d. Chem. **141**, 370 [1867]; **145**, 19 [1868]; E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **63**, 167 [1901].

zeitig durch rasche Rotation ein energisches Durchrühren der Kathodenflüssigkeit veranlaßt. Der Kathodenraum wird durch eine Tonzelle gebildet; die aus einer Bleirohrschlange bestehende, in doppeltnormale wäßrige Schwefelsäure tauchende Anode erlaubt eine Kühlung des ganzen Apparates durch fließendes Wasser, so daß die Temperatur im Kathodenraum höchstens 25° erreicht. Die Kathodenflüssigkeit besteht aus einer Lösung bezw. Suspension von 11.3 g α-Naphthalinsulfochlorid in 40 ccm 6-fachnormaler[1]) alkoholischer Schwefelsäure; bei 18° erfordert 1 g α-Naphthalinsulfochlorid 5.5 g absoluten Alkohol zur völligen Auflösung, so daß bei den gewählten Mengenverhältnissen erst im Verlauf des Versuchs, unterstützt durch den Rührer, alles in Lösung geht. Die Stromdichte an der Kathode beträgt 0.06 Amp./qcm. Nur in den ersten 10 Minuten wird der Wasserstoff vollständig verbraucht, dann setzt eine schwache Wasserstoff-Entwicklung an der Kathode ein, die sich immer mehr steigert, und nach Ablauf von einem Drittel der Versuchsdauer bekommt man deutliche Mercaptan-Reaktion mit Bleiacetat und durch den Geruch. Nach Einleiten des 1.6-fachen der berechneten Strommenge wird der Versuch unterbrochen: die klare Kathodenflüssigkeit enthält am Boden eine Ölschicht, bestehend aus einer Mischung des bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen α-Thionaphthols mit α-Naphthyldisulfid und etwas α-Naphthalin-sulfinsäure. Man versetzt mit konzentriertem Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion und oxydiert das Mercaptan durch einen Luftstrom zum Disulfid, das als weißer flockiger Niederschlag in einer Menge von 6.5 g = 81.3 % der theoretischen Ausbeute herauskommt und nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 86° besitzt. Das ammoniakalische Filtrat wird nach Zusatz von 0.6 g Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und scheidet dann einen Niederschlag von Di-α-naphthylsulfon-hydroxylamin aus, entstanden nach der Gleichung

$$2\,C_{10}H_7.SO_2H + HNO_2 = (C_{10}H_7.SO_2)_2N.OH + H_2O.$$

Die Ausbeute beträgt 1.4 g, entsprechend 13.6 % Ausbeute an α-Naphthalinsulfinsäure.

Das Di-α-naphthylsulfon-hydroxylamin löst sich leicht in Alkalien; ferner löst es sich mit tiefgelber Farbe leicht in Äthyl- und Methylalkohol, sowie in Eisessig, schwer in Benzol: in Äther ist es unlöslich. Beim Erhitzen der Lösungen tritt eine Umwandlung ein unter Abscheidung des in Alkali unlöslichen Tri-α-naphthylsulfonamids; dieser Veränderlichkeit wegen muß das Umkrystallisieren des Di-α-naphthylsulfonhydroxylamins aus Methylalkohol sehr

[1]) Die Anwendung verdünnterer alkoholischer Schwefelsäure verschlechtert die Ausbeute.

vorsichtig vorgenommen werden. Die Krystalle zersetzen sich zwischen 120 und 130° unter Gasentwicklung.

$(C_{10}H_7.SO_2)_2N.OH$. Ber. C 58.07, H 3.66, N 3.40, S 15.52.
Gef. » 57.83, » 3.93, » 3.67, » 15.42.

β-Naphthalin-sulfochlorid.

Das β-Naphthalinsulfochlorid ist in Alkohol schwerer löslich als das α-Isomere: 1 g erfordert bei 18° 9.15 g absoluten Alkohol. Unter Verwendung der oben geschilderten Apparatur werden 11.3 g fein gepulvertes β-Naphthalinsulfochlorid in 40 ccm 4-fachnormaler alkoholischer Schwefelsäure eingerührt und bei einer mittleren Temperatur von 20° im Kathodenraum mit einer Stromdichte von 0.057 Amp./qcm reduziert. Die Wasserstoff-Entwicklung setzt hier noch rascher ein als beim α-Naphthalinsulfochlorid, und nach etwa einem Viertel der ganzen Versuchsdauer beobachtet man die Abscheidung einer schneeweißen, im wesentlichen aus dem β-Naphthyldisulfid bestehenden Masse auf den Wänden der Tonzelle, und gleichzeitig kann β-Thionaphthol durch die Reaktion mit Bleiacetat nachgewiesen werden. Nach Zufuhr des Doppelten der berechneten Strommenge wird die milchig getrübte, stark nach Mercaptan riechende Kathodenflüssigkeit mit 300 ccm Wasser versetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch einen Luftstrom oxydiert. So fallen 6.4 g β-Naphthyldisulfid entsprechend einer Ausbeute von 80 % aus, das nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Benzol den Schmp. 139° aufweist.

Aus dem ammoniakalischen Filtrat erhält man durch Zusatz von 0.6 g Natriumnitrit und von verdünnter Schwefelsäure einen weißen flockigen Niederschlag von Di-β-naphthylsulfon-hydroxylamin, das aus verdünntem Alkohol in fast weißen Krystallen vom Zersetzungspunkt 134° erhalten wird. Es ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. In verdünnten Alkalien löst es sich und wird durch verdünnte Säuren wieder gefällt.

$(C_{10}H_7.SO_2)_2N.OH$. Ber. C 58.07, H 3.66, N 3.40, S 15.52.
Gef. » 58.32, » 4.00, » 3.44, » 15.29.

Die Ausbeute an direkt gefälltem, getrocknetem Produkt beläuft sich auf 1.3 g, entsprechend 12.6 % an β-Naphthalinsulfinsäure.

Eine Reihe von vergleichenden Versuchen über den Einfluß der Stromverhältnisse, des Kathodenmaterials, der Säurekonzentration usw. auf die Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion des β-Naphthalinsulfochlorids erlaubt folgende Winke für derartige Versuche zu geben: Eine Erhöhung der Stromdichte ist ungünstig, weil dadurch noch mehr Wasserstoff ungenützt entweicht. Blei und Kupfer geben fast dieselben Ausbeuten an Disulfid, die Anwendung

von Silber, Eisen, Zink, Nickel oder Platin als Kathode aber vermindert die Ausbeute in der angegebenen Reihenfolge. Bei allen Versuchen wurde beobachtet, daß die Zuführung nur des Anderthalbfachen der berechneten Strommenge noch kein Mercaptan, sondern ausschließlich Disulfid neben Sulfinsäure liefert. Bei der auf rein chemischem Wege durchgeführten Reduktion des β-Naphthalinsulfochlorids hatte derselbe Umstand schon B. Maikopar[1]) zu dem Irrtum veranlaßt, das bei ungenügender Reduktion entstehende β-Naphthyldisulfid für das β-Thionaphthalin anzusehen. Am leistungsfähigsten erwies sich die als Rührer ausgebildete Kolbenkathode: an zylindrisch gebogenen Blechen erzielt man trotz der Anwendung eines rasch rotierenden Glasrührers schlechtere Ausbeuten Zwei wichtige Umstände endlich zur Erzielung guter Erfolge sind die Anwendung möglichst konzentrierter Lösungen an der Kathode und möglichst niedriger Temperatur, um Nebenreaktionen zu vermeiden.

m-Benzol-disulfochlorid.

Unter Verwendung des oben beschriebenen Apparates wird eine Mischung von 6.9 g *m*-Benzoldisulfochlorid und 30 ccm vierfachnormaler alkoholischer Schwefelsäure mit 0.065 Amp./qcm Stromdichte an der rotierenden Bleikathode reduziert. Die Wasserstoff-Entwicklung beginnt nach 40 Minuten, und Mercaptan läßt sich nach Ablauf des ersten Drittels der Versuchsdauer mit Bleiacetat nachweisen. Die Kathodenflüssigkeit bildet nach der Zufuhr des 1.6-fachen der berechneten Strommenge eine klare, farblose, stark nach Mercaptan riechende Lösung, welche Dithioresorcin, Benzol-*m*-disulfinsäure und am Boden gewöhnlich ein Klümpchen des unlöslichen Oxydationsproduktes von Dithioresorcin enthält. Zur Trennung wird mit Wasser verdünnt und nun entweder mit Ammoniak alkalisch gemacht und durch Oxydation mit Luftsauerstoff das Dithioresorcin in das amorphe, vermutlich polymere, eine graue körnige Masse bildende Disulfid übergeführt, oder aber das Dithioresorcin aus schwach saurer[2]) Lösung mit Äther extrahiert und als Bleimercaptid zur Wägung gebracht. Die Ausbeute an Dithioresorcin beträgt 20—25%.

Die in der Lösung nach der Entfernung des Dithioresorcins befindliche Benzol-*m*-disulfinsäure wird mit Hilfe von Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure in ein unlösliches Hydroxylaminderivat übergeführt, das nach Zusammensetzung und Molekulargewicht als

[1]) Ztschr. f. Chemie **1869**, 710; vergl. O. Billeter, diese Berichte **8**, 463 [1875].

[2]) Aus stark saurer Lösung geht auch Benzol-*m*-disulfinsäure in den Äther über, obschon sie in Äther sehr schwer löslich ist (Pauly, diese Berichte **9**, 1595 [1876]).

bimolekulares *m*-Phenylen-disulfonhydroxylamin bezeichnet und durch die Formel

$$C_6H_4<\begin{matrix}SO_2.N(OH).SO_2\\SO_2.N(OH).SO_2\end{matrix}>C_6H_4$$

wiedergegeben werden muß. Es ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Xylol und Chloroform, aber sehr leicht löslich in Alkali, in Methyl- und Äthylalkohol und in Aceton; die aus verdünntem Alkohol erhaltenen, kleinen, weißen, körnigen Krystalle zersetzen sich bei ca. 212° unter heftiger Gasentwicklung.

$C_6H_4(SO_2)_2N.OH$. Ber. C 30.61, H 2.14, N 5.97, S 27.26.
Gef. » 31.00, » 2.77, » 5.88, » 26.58.

Mol.-Gew., ebullioskopisch in Aceton:

$C_6H_4(SO_2)_2N.OH$. Ber. 235.2. } Gef. 455.
$(C_6H_4(SO_2)_2N.OH)_2$. » 470.4. }

Die Ausbeute an Benzol-*m*-disulfinsäure bei der elektrolytischen Reduktion des Disulfochlorids, berechnet aus dem Gewicht des gefällten *m*-Phenylendisulfonhydroxylamins, beträgt 50%. Eine Trennung von Dithioresorcin und Benzol-*m*-disulfinsäure durch Destillation mit Wasserdampf ist unzulässig, weil die beiden Körper unter Bildung des amorphen polymeren Disulfids auf einander reagieren, sobald man die Lösung erwärmt.

p-Anisol-sulfochlorid.

Durch Sulfurieren von Anisol mit einem großen Überschuß von Schwefelsäure bei 130° entsteht *p*-Anisolsulfosäure, deren Chlorid aus Benzol beim langsamen Verdunsten in großen, glänzenden, flachen Tafeln vom Schmp. 42—43° krystallisiert[1]).

Eine Mischung von 5.2 g dieses Chlorids mit 30 ccm 4-fachnormaler alkoholischer Schwefelsäure wird an der rotierenden Bleikathode mit 0.065 Amp./qcm bei höchstens 25° reduziert, unter Anwendung des 1.6-fachen der berechneten Strommenge. Der Inhalt der Tonzelle bildet dann eine wasserhelle Flüssigkeit von intensivem, unangenehmem Mercaptan-Geruch, die mit Bleiacetat eine rotbraune Fällung liefert. Man verdünnt mit Wasser, macht mit Ammoniak alkalisch und oxydiert durch einen Luftstrom. Das ausgeschiedene ölförmige Disulfid erstarrt nach dem Extrahieren mit Äther und läßt sich aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 44—45° erhalten[2]). Die Ausbeute betrug 25.7%; sie läßt sich durch Anwendung 6-fachnormaler Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit auf 37.1% steigern

[1]) G. T. Moody, diese Berichte **26**, Ref. 606 [1893].
[2]) L. Gattermann, diese Berichte **32**, 1148 [1899].

Nach Abscheidung des p,p'-Dimethoxydiphenyldisulfids wird der Lösung 1 g Natriumnitrit zugefügt und das Ganze in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Dadurch entsteht ein weißer Niederschlag von Di-*p*-methoxyphenylsulfon-hydroxylamin, dem Einwirkungsprodukt von salpetriger Säure auf die *p*-Anisol-sulfinsäure. Der Körper löst sich leicht in Alkali, sehr leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Äther, und zersetzt sich besonders in unreinem Zustand leicht unter Bildung einer in Alkali unlöslichen Verbindung. Aus verdünntem Alkohol erhält man sehr feine weiße Nadeln, die bei 120° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

$(CH_3O.C_6H_4.SO_2)_2N.OH$.	Ber.	C 45.01,	H 4.05,	N 3.76,	S 17.18.
	Gef.	» 44.79,	» 4.46,	» 4.12,	» 17.02.

m-Nitro-benzolsulfochlorid.

Die elektrolytische Reduktion des *m*-Nitrobenzolsulfochlorids gestaltet sich, ähnlich wie die früher beschriebene des 2-Nitrotoluol-4-sulfochlorids, besonders bequem, weil im Verlauf des Versuches durch Reduktion der Nitrogruppe Zwischenprodukte entstehen, die in der sauren Kathodenflüssigkeit leicht löslich und darum der weiteren Reduktion sehr zugänglich sind.

33 g *m*-Nitrobenzolsulfochlorid, gelöst und suspendiert in 150 ccm 8-fachnormaler alkoholischer Schwefelsäure, werden mit 0.4 Amp./qcm an rotierender Bleikathode mit der berechneten Strommenge reduziert. Die Kathodenflüssigkeit riecht champignonähnlich und ist getrübt durch das weiße, krystallinische, schwer lösliche Sulfat des Di-*m*-aminophenyldisulfids, von dem sich im Verlauf einiger Tage 17 g, entsprechend 65.6 % Ausbeute, ausscheiden. Durch Anwendung eines Stromüberschusses gelingt es leicht, die Ausbeute auf 70 % zu steigern. Das Sulfat kann aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden und gibt mit Alkalien das neuerdings von H. Siebenbürger[1]) beschriebene Di-*m*-aminophenyl-disulfid, $(NH_2.C_6H_4)_2S_2$, vom Schmp. 59—60°.

p-Dimethylanilin-sulfochlorid.

Schon C. Laar[2]) hat durch die Bildung des Äthylesters, $(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_3.C_2H_5$, nachgewiesen, daß im Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf *p*-Dimethylanilin-sulfosäure das Sulfochlorid ent-

[1]) Dissertation Basel 1908, 18.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **20**, 242 [1879].

halten ist. Durch Mischung von 20 g *p*-dimethylanilin-sulfosaurem Natrium und 20 g Phosphorpentachlorid und halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad entsteht eine breiartige gelbe Reaktionsmasse, die bei der Einwirkung auf überschüssiges Anilin ein Gemenge von Aniliden liefert, aus welchem durch verdünnte Natronlauge das *p*-Dimethylanilin-sulfanilid, $(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$, extrahiert wird: die Ausbeute an dem durch Ansäuern erhaltenen flockigen Niederschlag beträgt 87.5%. Das *p*-Dimethylanilin-sulfanilid ist in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in Äther unlöslich; es bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 176°.

$(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. Ber. C 60.82, H 5.84, N 10.17, S 11.60.
Gef. » 60.63, » 5.71, » 10.31, » 11.85.

Nachdem auf diesem Wege der Beweis geleistet worden ist, daß das Reaktionsprodukt aus *p*-dimethylanilinsulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid das gesuchte *p*-Dimethylanilin-sulfochlorid in reichlicher Menge enthält, setzten wir einen elektrolytischen Reduktionsversuch mit einer Lösung des aus 11.1 g Natriumsalz dargestellten rohen Sulfochlorids in 30 ccm alkoholfreiem Essigester unter Zusatz von 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure im üblichen Apparat an. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung möglichst niedrig gehalten, trotzdem veranlaßte der durch Verseifung des Essigesters entstehende Alkohol die Bildung von *p*-Dimethylanilin-sulfosäureester. Daneben aber ließ sich das *p*-Dimethylamido-thiophenol durch den Geruch und die Fällung mit Bleiacetat erkennen, und, nach Beendigung der Elektrolyse, aus der ammoniakalischen Lösung durch Oxydation mit Luftsauerstoff als Dithio-dimethylanilin vom Schmp. 118° ausfällen. Die Ausbeute betrug freilich wegen der großen Unbeständigkeit des Sulfochlorids nur 1.3 g.

$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2S_2$. Ber. S 21.07. Gef. S 21.13.

Basel, Anorg. Abt. der Chem. Anstalt, Oktober 1910.

477. P. Pfeiffer: Umlagerungen stereoisomerer Äthylenverbindungen. I.

[Experimentell bearbeitet von A. Langenberg.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1910.)

Gelegentlich einer systematischen Untersuchung der Einwirkung von Pyridin auf organische Halogenverbindungen war es für mich von besonderem Interesse, das Verhalten der hoch schmelzenden inaktiven Formen der vier α,β-Dihalogencarbonsäuren:

$CH_3.CHCl.CHCl.COOH$, $C_6H_5.CHCl.CHCl.COOH$,
$CH_3.CHBr.CHBr.COOH$, $C_6H_5.CHBr.CHBr.COOH$,

gegen dieses Reagens kennen zu lernen. Die erhaltenen Resultate gaben dann Anlaß, Umlagerungsversuche bei stereoisomeren Halogenäthylencarbonsäuren anzustellen.

Läßt man bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage lang Pyridin auf α,β-Dichlor-buttersäure (Schmp. 62°) und α,β-Dibrom-buttersäure (Schmp. 87°) einwirken, so entstehen in glatter Reaktion α-Chlor-crotonsäure (Schmp. 99.5) und α-Brom-crotonsäure (Schmp. 105°). Dichlor-hydrozimtsäure (Schmp. 162—163°) und Dibrom-hydrozimtsäure (Schmp. 195°) werden unter diesen Bedingungen von Pyridin nicht angegriffen; erwärmt man aber die Komponenten auf Wasserbad-Temperatur miteinander, so erfolgt auch hier lebhafte Reaktion. Aus Dichlor-hydrozimtsäure bildet sich so bei mehrstündigem Erhitzen α-Chlor-zimtsäure (Schmp. 138—139°), während Dibrom-hydrozimtsäure in ein Gemenge von Zimtsäure und α-Brom-zimtsäure (Schmp. 130—131°) übergeht, in welchem erstere Verbindung überwiegt.

Aus diesen Daten ergibt sich, daß von den vier nahe verwandten Säuren der Dihalogencarbonsäure-Reihe die beiden Dihalogenbuttersäuren und die Dichlorhydrozimtsäure bei der Einwirkung von Pyridin normalerweise Halogenwasserstoff verlieren, wobei α-Halogen-äthylencarbonsäuren entstehen, daß aber Dibrom-hydrozimtsäure in der Hauptsache Brom abgibt[1]. Ferner zeigt es sich, daß die phenylhaltigen Verbindungen weniger reaktionsfähig sind, als die analogen methylhaltigen, so daß also die Phenylgruppe in unserem Falle stabilisierend wirkt.

In stereochemischer Hinsicht bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltungprodukte in allen vier Fällen die höher schmelzenden, stabilen (normalen) Formen der

[1] Über das Verhalten zahlreicher Äthylenbromide gegen Pyridin wird demnächst berichtet werden.

α-Halogen-äthylencarbonsäuren sind; die niedriger schmelzenden, stereoisomeren Verbindungen (die labilen Alloformen) konnten nicht aufgefunden werden. Berücksichtigt man nun, daß bei der Einwirkung von Kali auf die *α*, *β*-Dihalogencarbonsäuren, unter Bedingungen, die den oben angegebenen entsprechen, als Hauptprodukte gerade die Alloformen der *α*-Halogen-äthylencarbonsäuren entstehen, so liegt die Annahme nahe, daß die Pyridin-Einwirkung auf die betreffenden Säuren mit einer Umlagerungsreaktion verbunden ist.

Es wurde daher geprüft, ob sich etwa die niedrig schmelzenden Formen der *α*-Halogen-äthylencarbonsäuren unter den bei der Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den gesättigten Dihalogencarbonsäuren von uns eingehaltenen Reaktionsbedingungen in die hoher schmelzenden Isomeren umwandeln lassen.

Die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche hatten wenig Erfolg. *allo* *α*-Chlorzimtsäure (Schmp. 111°) und *allo*-*α*-Bromzimtsäure (Schmp. 120°) können mit Pyridin erwärmt werden, ohne daß Umlagerung eintritt; ferner gelingt es nicht, die *allo*-*α*-Chlorcrotonsäure (Schmp. 66—67°) bei gewöhnlicher Temperatur durch dieses Reagens in die *α*-Chlorcrotonsäure umzuwandeln; nur die *allo*-*α*-Bromcrotonsäure (Schmp. 92°) geht mit Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in die höher schmelzende isomere Säure uber, jedoch ist die Reaktion in der fur die Bromwasserstoff-Abspaltung aus *α*, *β*-Dibrombuttersäure angewandten Zeit nur unvollständig.

Als aber zu den Lösungen der *allo*-*α*-Halogen-äthylencarbonsäuren in Pyridin salzsaures Pyridin gegeben wurde, wofür der Gedanke maßgebend war, daß bei der Einwirkung von Pyridin auf die *α*,*β*-Dihalogencarbonsäuren halogenwasserstoffsaures Pyridin entsteht, und als dann diese Lösungen den bei den Halogenwasserstoff-Abspaltungen eingehaltenen Temperaturen ausgesetzt wurden, traten die gesuchten Umlagerungen glatt in der gewunschten Zeit ein.

So gehen *allo*-*α*-Chlorzimtsäure und *allo*-*α*-Bromzimtsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbad mit einer Lösung von salzsaurem Pyridin in Pyridin in wenigen Stunden quantitativ in die *α*-Chlor- resp. *α*-Brom-zimtsäure über; ferner werden *allo*-*α*-Chlor-crotonsäure und *allo*-*α*-Brom-crotonsäure durch dieses Reagens schon bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen völlig in die stereoisomeren Säuren verwandelt.

Nach diesen Versuchsergebnissen kann man die Einwirkung der verschiedenartigen Basen, Pyridin und Kali auf die vier *α*, *β*-Dihalogencarbonsäuren einheitlich dahin interpretieren, daß als Halogenwasserstoff-Abspaltungsprodukte jedesmal primär in der Hauptsache die *allo*-Formen der *α*-Halogen-äthylencarbon-

säuren entstehen, welche dann im ersteren Falle sekundär in die stabilen, höher schmelzenden Isomeren umgelagert werden, im letzteren Falle aber unverändert bleiben.

Ausgeschlossen ist selbstverständlich auch nicht, daß schon die gesättigten α,β-Dihalogencarbonsäuren bei der Pyridin-Einwirkung [1]) partielle Umlagerungen erleiden, indem die zu den Carboxylgruppen α-ständigen asymmetrischen Kohlenstoffatome ihre Asymmetrie umkehren, in Analogie mit den bekannten Umwandlungen der Säuren der Zuckerreihe; die Halogenwasserstoff-Abpaltungsprodukte müßten dann ebenfalls relativ reich an den höher schmelzenden Formen der Äthylenverbindungen werden. Versuche zur Prüfung dieser Hypothese sind im Gang.

Ferner sollen die hier beschriebenen Versuche noch mit sorgfältig getrockneten Reagenzien wiederholt werden, damit so die Frage entschieden werden kann, ob die Umlagerungen durch die Wasserstoffionen $H_2O...H^+$ oder die Pyridiniumionen $Py...H^+$ bewirkt werden.

Experimenteller Teil.

1. Einwirkung von Pyridin auf α,β-Dichlor-buttersäure (Schmp. 62°).

Die α,β-Dichlorbuttersäure wurde nach dem Verfahren von Wislicenus [2]) durch Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von fester Crotonsäure in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Äther große farblose Tafeln vom Schmp. 62°.

Zur Chlorwasserstoff-Abspaltung erhitzt man eine Lösung der Dichlorbuttersäure (2 g) in Pyridin 3 Stunden lang auf dem Wasserbad. Dann verdampft man das Pyridin, neutralisiert mit Soda, äthert aus, säuert die wäßrige Schicht mit Salzsäure an und zieht wiederum mit Äther aus. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein farbloser Rückstand; krystallisiert man ihn aus Wasser um, so erhält man farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 99.5°, deren Chlorgehalt auf eine Chlor-crotonsäure $CH_3.C_2HCl.COOH$ stimmt.

0.1254 g Sbst.: 0.1358 g AgCl.

Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 29.10.

Nach dem Aussehen und dem Schmelzpunkt der Krystalle zu schließen, liegt hier α-Chlorcrotonsäure vor, deren Schmelzpunkt in der Literatur zu 99.2° angegeben ist. Von den übrigen bekannten Chlorcrotonsäuren besitzt nur noch die β-Chlorcrotonsäure einen ähn-

---

[1]) Sollte das auch bei der Kali-Einwirkung der Fall sein, so ließen sich manche stereochemische Unregelmäßigkeiten bei der Bildung von Äthylen- aus Äthanverbindungen erklären.

[2]) Ann. d. Chem. **218**, 283 [1888].

lichen Schmelzpunkt (Schmp. 94—94.5°). Daß letztere verschieden von dem Pyridin-Einwirkungsprodukt ist, ergibt sich aus der starken Schmelzpunktsdepression einer Mischprobe (sie ist bei 71° völlig geschmolzen).

Es wurde auch versucht, Dichlorbuttersäure und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur zur Reaktion zu bringen; das ist in der Tat gelungen. Läßt man die Pyridinlosung der Säure ca. 12 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und arbeitet sie dann auf (ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur), so erhält man fast reine α-Chlorcrotonsäure vom Schmp. 94—96°; in 6 Tagen ist die Reaktion noch nicht vollendet.

2. Einwirkung von Pyridin auf α,β-Dibrom-buttersäure (Schmp. 87°).

Die α,β-Dibrombuttersäure läßt sich leicht nach dem Verfahren von Korner[1]) durch direkte Einwirkung von Brom auf Crotonsäure gewinnen. Krystallisiert man das Rohprodukt aus Äther um, so erhält man klare Tafeln vom Schmp. 87° (in der Literatur ist 90° angegeben).

Zum Abbau löst man 2 g Dibrombuttersäure in 4 ccm Pyridin und erwärmt die Lösung etwa 5 Stunden lang[2]) auf dem Wasserbad. Dann dampft man das Pyridin ab und arbeitet die Reaktionsmasse nach den Angaben unter 1) auf. Aus Wasser krystallisiert das Pyrydin-Einwirkungsprodukt in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 106.5°. Eine Brombestimmung gab folgendes Resultat: 0.0820 g Sbst.; 0.0930 g AgBr. Gef. 48.26% Br, berechnet für eine Monobromcrotonsäure 48.49%. Von den vier bekannten Monobromcrotonsäuren liegt die α-Brom-crotonsäure vor, deren Schmelzpunkt in der Literatur zu 106.5° angegeben ist.

Ebenso glatt verläuft die Einwirkung von Pyridin auf Dibrombuttersäure bei gewöhnlicher Temperatur; es entsteht wiederum α-Brom-crotonsäure. Läßt man eine Losung von 2 g der Säure in 4 ccm Pyridin 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und krystallisiert dann das Bromwasserstoff-Abspaltungsprodukt[3]) aus heißem Wasser um, so erhält man spitze, farblose Nadeln vom Schmp. 105°, deren Eigenschaften und Bromgehalt auf die α-Bromcrotonsäure $CH_3.CH:CBr.COOH$ stimmen.

0.1221 g Sbst.: 0.1385 g AgBr.

Ber. Br 48.49. Gef. Br 48.27.

---

[1]) Ann. d. Chem. **137**, 233 [1866].

[2]) Wahrscheinlich ist die Reaktion schon in viel kürzerer Zeit vollendet.

[3]) Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wird in diesem Falle bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt.

3. Einwirkung von Pyridin auf α,β-Dichlor-hydrozimtsäure (Schmp. 162—163°).

Die Darstellung der α,β-Dichlorhydrozimtsäure erfolgt zweckmäßig nach den Angaben von Erlenmeyer[1]) durch Einwirkung von Chlor auf in Schwefelkohlenstoff gelöste Zimtsäure. Der Körper bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 162—163°.

Die Dichlorhydrozimtsäure ist viel beständiger gegen Pyridin als die Dichlorbuttersäure. Läßt man eine Lösung der Dichlorhydrozimtsäure in Pyridin tagelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen — der Versuch wurde bis zu 12 Tagen ausgedehnt — und arbeitet dann die Reaktionsmasse auf, so resultiert unverändertes Ausgangsmaterial. Erhitzt man aber Säure und Pyridin mit einander, so findet auch in diesem Falle Chlorwasserstoff-Abspaltung statt

Man erwärmt eine Lösung der Säure (2 g) in Pyridin vier bis sechs Stunden lang im siedenden Wasserbad und dampft dann zur Trockne ein. Es hinterbleibt eine sirupöse Masse, welche beim Verreiben mit konzentrierter Salzsäure ein weißes, krystallinisches Pulver gibt. Krystallisiert man dasselbe aus Ligroin oder aus Wasser um, so erhält man schöne, farblose Nadeln, die bei 138—139° schmelzen.

Nach dem Aussehen und dem Schmelzpunkt der Substanz zu schließen, liegt hier die α-Chlor-zimtsäure, $C_6H_5.CH:CCl.COOH$, vor, deren Schmelzpunkt je nach dem Autor zu 136—137°[2]) oder zu 138—139°[3]) angegeben wird. Das Anilid des Reaktionsproduktes, farblose Nadeln vom Schmp. 118°, erwies sich als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen α-Chlor-zimtsäureanilid (Schmp. 116—116.5°). Die Chlorbestimmung der Säure ergab folgendes Resultat:

0.1131 g Sbst.: 0.0911 g AgCl.

$C_6H_5.C_2HCl.COOH$. Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.92.

4. Einwirkung von Pyridin auf α,β-Dibrom-hydrozimtsäure (Schmp. 195°).

Zur Darstellung der α,β-Dibromhydrozimtsäure läßt man nach Fittig und Binder[4]) auf eine Lösung von Zimtsäure in Schwefelkohlenstoff Brom einwirken. Glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 195°.

[1]) Diese Berichte 14, 1867 [1881].

[2]) Michael und Pendleton, Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 64 [1889].

[3]) Forrer, diese Berichte 16, 854 [1883]; Naar, diese Berichte 24, 249 [1891].

[4]) Ann. d. Chem. 195, 140 [1879].

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus Dibromhydrozimtsäure und Pyridin einfach ein Pyridinsalz der Säure[1]), ohne daß eine tiefergehende Einwirkung erfolgt. Dasselbe Pyridinsalz bildet sich, wenn man die Säure mit wenig Pyridin auf dem Wasserbad bis zur Lösung erwärmt und dann die Flüssigkeit sofort abkühlt. Setzt man aber die Erwärmung einige Zeit fort, so findet eine heftige Reaktion statt, und die Masse färbt sich dunkelbraun. Aus dem Reaktionsprodukt konnten Zimtsäure und α-Bromzimtsäure isoliert werden.

Man erhitzt 25 g Dibromhydrozimtsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbad mit 50 g Pyridin. Unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung bildet sich eine braune Masse, welche man auf $^1/_3$—$^1/_4$ des ursprünglichen Volumens eindampft und dann mit Wasser verdünnt. Zur dunkelbraun gefärbten Lösung gibt man soviel Soda, daß sie alkalisch reagiert, zieht sie mehrfach mit Äther aus und säuert sie mit Salzsäure an. Es fällt ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver aus, welches aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Man erhält farblose, flache, bromhaltige Nadeln, die im Intervall von 95—115° schmelzen. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, liegt ein Gemenge von Zimtsäure und α-Brom-zimtsäure vor; das Hauptprodukt der Reaktion ist Zimtsäure.

Eine Trennung beider Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus wäßriger Lösung gelingt nicht. Dagegen läßt sich durch fraktionierte Fällung einer ammoniakalisch-wäßrigen Lösung des Säuregemisches mit Salzsäure wenigstens ein Teil der Zimtsäure rein abscheiden. Die Zimtsäure ist weniger stark sauer als die α-Bromzimtsäure, so daß sie mit Salzsäure zuerst ausfällt. Die letzten Salzsäure-Fällungen sind relativ reich an α-Bromzimtsäure; werden sie noch mehrfach mit Salzäure umgefällt, so gelingt es, weitere Mengen Zimtsäure abzutrennen; in reinem Zustand aber kann man die α-Bromzimtsäure so nicht erhalten. Schließlich zeigte es sich, daß sich die beiden Säuren mit Hilfe ihrer Bariumsalze von einander trennen lassen.

Das Säuregemisch (8.5 g aus 30 g Dibromhydrozimtsäure) wurde in wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Chlorbarium (12 g) versetzt. Es fiel ein dicker, weißer Niederschlag aus, dessen Filtrat auf Zusatz von Salzsäure eine reichliche Fällung von Zimtsäure gab (4.5 g); sie krystallisierte aus Wasser in schönen, glänzenden, halogenfreien Blättchen vom Schmp. 134°. Der Bariumsalz-Niederschlag

[1]) Die Komponenten wurden bis zu 6 Tagen in Berührung mit einander gelassen.

wurde mit Salzsäure umgesetzt, das erhaltene Säuregemisch[1]) noch zweimal mit Bariumchlorid behandelt und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich farblose, lange, glänzende, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 130—131° ab. In ihnen lag fast reine α-Bromzimtsäure vor, deren Schmelzpunkt in der Literatur ebenfalls zu 130—131° angegeben wird. Eine Mischprobe der α-Bromzimtsäure und des Pyridin-Einwirkungsproduktes gab keine Depression; der Bromgehalt der Substanz kam dem theoretischen Wert sehr nahe.

0.1118 g Sbst : 0.0887 g AgBr.

Ber. Br 35.24. Gef. Br 33.77.

5. Umlagerung der α-Chlor-isocrotonsäure (Schmp. 66—67°).

Die α-Chlorisocrotonsäure wurde nach dem Verfahren von Wislicenus[2]) durch Einwirkung von Kali auf Crotonsäuredichlorid dargestellt. Wir erhielten sie durch Umkrystalliseren aus wenig Wasser in Form schöner, farbloser Nadeln vom Schmp. 66—67°; Wislicenus gibt als Schmp. 66.2—66.5° an. Sie läßt sich dadurch leicht von der stereoisomeren α-Chlorcrotonsäure (Schmp. 99.2°) unterscheiden, daß sie im Gegensatz zu der letzteren in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali keinen Niederschlag gibt; die Lösung der Chlorcrotonsäure wird durch dieses Reagens weitgehend gefällt, es bildet sich das in absolutem Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz derselben.

Wie der folgende Versuch zeigt, läßt sich die α-Chlorisocrotonsäure durch eine Lösung von salzsaurem Pyridin in Pyridin schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt in die isomere α-Chlorcrotonsäure umwandeln.

Die Säure wurde in Pyridin gelöst, eine der Säuremenge gleiche Quantität salzsaures Pyridin hinzugegeben und die Lösung ca. 7 Tage lang in verschlossenem Gläschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert, mit Salzsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers blieben lange, farblose Krystallnadeln zurück, die bei ca. 92° weich wurden und bei 98—99° schmolzen. Da die α-Chlorcrotonsäure bei 99.2° schmilzt, so war also völlige Umlagerung eingetreten. Das zeigte auch der Umstand, daß die alkoholische Lösung der Krystallnadeln mit alkoholischem Kali

[1]) Das Säuregemisch zeigte einen Bromgehalt von 21.56%, während sich für Bromzimtsäure 35.24% berechnet; es enthielt also noch relativ viel Zimtsäure.

[2]) Ann. d. Chem. 248, 288 [1888].

eine reichliche Fällung des Kaliumsalzes gab, während die Lösung des Ausgangsproduktes auf Zusatz des Reagens klar blieb.

Ebenso glatt verlief die Umlagerung der Allosäure, als sie mit Pyridin und salzsaurem Pyridin 6 Stunden lang auf dem Wasserbad im Kolbchen mit Steigrohr erwärmt wurde. Das Reaktionsprodukt schmolz bei 98—99°; es bildete lange, farblose Nadeln, die mit alkoholischem Kali eine starke weiße Fällung gaben.

Es wurden auch Versuche angestellt, um die β-Chlor-isocrotonsäure[1]) (Schmp. 59°) mit Pyridin und salzsaurem Pyridin umzulagern, jedoch ohne Erfolg. So wurde die Pyridinlosung gleicher Mengen von β-Chlor-isocrotonsäure und salzsaurem Pyridin einen Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt. Als nun die Reaktionsmasse nach den obigen Angaben aufgearbeitet wurde, resultierte unveränderte Chlor-isocrotonsäure.

Ebenso fuhrte ein analoger Umlagerungsversuch der normalen β-Chlor-crotonsäure (Schmp. 94—94.5°)[1]) in die Isosäure nicht zum Ziel.

6. Umlagerung der α-Brom-isocrotonsäure (Schmp 92°).

Die α-Brom-isocrotonsäure wurde nach dem Verfahren von Michael und Norton[2]) durch Einwirkung von Kali auf Crotonsäuredibromid dargestellt. Wir erhielten sie nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Wasser in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 92°. Zur Unterscheidung der α-Brom-isocrotonsäure (Schmp. 92°) und der stereoisomeren α-Brom-crotonsäure (Schmp. 106.5°) von einander wurde die Tatsache benutzt, daß nur die letztere Säure in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali eine Fallung von glänzenden, weißen Blättchen gibt.

Die Umlagerung der α-Brom-isocrotonsäure in die stereoisomere, höher schmelzende Form gelang folgendermaßen: Die Säure wurde in Pyridin gelost, die zur Säuremenge gleiche Quantität salzsaures Pyridin hinzugegeben und die Lösung 3 Tage lang im verschlossenen Gläschen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit so lange über Schwefelsäure gestellt, bis das Pyridin verdunstet war (Zeitdauer ca. 1 Tag). Die Losung des Rückstands in Wasser wurde mit Soda alkalisch gemacht, ausgeäthert, mit Bromwasserstoffsäure angesäuert und wiederum ausgeäthert. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine krystallinische, farblose Masse, deren Schmelzpunkt bei 104—107.5° lag; aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildete das Reaktionsprodukt schöne, farblose Nadeln

[1]) Michael und Schulthess, Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 236 [1892].
[2]) Amer. Chem. Journ. 2, 113 [1880—1881].

vom Schmp. 107—108°. Vergleicht man diesen Schmelzpunkt mit dem der α-Brom-crotonsäure, der in der Literatur zu 106.5° angegeben wird, so sieht man, daß völlige Umlagerung eingetreten war. Mit dieser Annahme stimmt überein, daß die alkoholische Lösung des Reaktionsprodukts mit alkoholischem Kali einen reichlichen Niederschlag von glänzenden, weißen Blättchen gab, während die Lösung des Ausgangsmaterials unter den gleichem Umständen klar blieb.

Ein weiterer Versuch zeigte, daß die Umlagerung der α-Brom-isocrotonsäure auch mit Pyridin allein vor sich geht, jedoch verläuft sie bei Gegenwart von salzsaurem Pyridin viel schneller.

Die Lösung der Säure in Pyridin wurde 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und das Reaktionsprodukt genau nach den obigen Angaben aufgearbeitet[1]). Der ätherische Rückstand zeiteg diesmal einen Schmelzpunkt von 65°; als er aus Wasser umkrystallisiert wurde, entstand eine Fraktion, die unter vorhergehendem Erweichen bei 90° schmolz und eine zweite, deren Schmelzpunkt bei 64—65° lag. Beide Fraktionen gaben in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali allmählich eine, wenn auch geringe Fällung von weißen Blättchen, ein Zeichen, daß sich die Brom-isocrotonsäure partiell in die stereoisomere, höher schmelzende Form umgewandelt hatte. Bei Gegenwart von salzsaurem Pyridin ist die Umlagerung der Säure in der gleichen Zeit vollständig (siehe oben).

7. Umlagerung der α-Chlor-allozimtsäure (Schmp. 111°).

Zur Darstellung der stereoisomeren α-Chlor-zimtsäuren verwendet man zweckmäßig das Verfahren von Sudborough und James[2]) Man läßt auf Zimtsäuredichlorid alkoholisches Kali einwirken und trennt die beiden nebeneinander entstehenden α-Chlor-zimtsäuren mit Hülfe der Bariumsalze. Die Allosäure bildet schöne, farblose Blättchen vom Schmp. 111°, die normale Säure farblose Nadeln, die bei 138° schmelzen.

Eine Probe der Allosäure (Schmp. 111°) wurde 4 Stunden lang mit Pyridin auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde das Pyridin abgedampft, der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure verrieben und die so in Freiheit gesetzte Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es schieden sich farblose Blättchen aus, die fast denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial besaßen; es war also keine Umlagerung eingetreten.

---

[1]) Die beiden Umlagerungsversuche wurden vollständig parallel durchgeführt.
[2]) Journ. Chem. Soc. 89, 107 [1906].

Ein positives Resultat wurde aber erhalten, als zur Pyridinlösung der Säure salzsaures Pyridin gegeben wurde. Eine Pyridinlösung gleicher Mengen von Allosäure und salzsaurem Pyridin wurde 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde das Pyridin abgedampft und der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure verrieben. Es bildete sich ein weißes, krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 85.5°, also erheblich tiefer als der des Ausgangsproduktes (111°) lag. Als nun dieses Pulver von neuem 2 Stunden lang bei Wasserbad-Temperatur mit Pyridin und salzsaurem Pyridin behandelt wurde, stieg der Schmelzpunkt der Säure auf 125°, um nach weiteren 2 Stunden Versuchsdauer den Wert 135—137° anzunehmen. Die Umlagerung war nun vollständig; aus heißem Wasser krystallisierte das Reaktionsprodukt in schönen, farblosen, einheitlichen Nadeln vom Schmp. 137—138°.

8. Umlagerung der α-Brom-allozimtsäure (Schmp. 120°)[1].

Die α-Brom-allozimtsäure wurde nach dem Verfahren von Glaser[2] durch Einwirkung von Kalilauge auf Zimtsäuredibromid dargestellt. Man trennt sie von der gleichzeitig entstehenden stereoisomeren α-Bromzimtsäure (Schmp. 130—131°) durch fraktioniertes Fällen der wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure. Sie bildet schone, farblose Blättchen vom Schmp. 120°.

Mit Pyridin allein läßt sich die Allosäure nicht umlagern. Wird aber die Lösung der Säure in Pyridin mit salzsaurem Pyridin versetzt und dann ca. 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt vollständige Umwandlung der Säure in die höher schmelzende stereoisomere Form ein[3]. Das Reaktionsprodukt gab beim Umkrystallisieren aus Wasser schöne, durchsichtige, farblose Nadeln vom Schmp. 131°. Eine Mischprobe der Nadeln und der Allosäure schmolz bei ca. 100°, zeigte also eine starke Depression.

[1]) Die Umlagerung wurde von Frl. S. Tennenbaum durchgeführt.

[2]) Ann. d. Chem. 143, 330 [1867]; zweckmäßiger ist die Darstellung der α-Brom-allozimtsäure nach der Vorschrift von Sudborough und Thompson (Journ. Chem. Soc. 83, 673 [1903]).

[3]) Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgt nach den Angaben unter 7.

478. A. Hantzsch: Über die Isomerie-Gleichgewichte des Acetessigesters und die sogen. Isorrhopesis seiner Salze.

(Eingegangen am 5. August 1910.)

Wie die folgende Arbeit zeigt, hat die systematische Untersuchung des Acetessigesters und seiner Homologen auf optischem Wege, und zwar vor allem durch die neuere Methode der exakten Bestimmung von Absorptionsspektren, teilweise auch durch die ältere refraktometrische Methode, verschiedene neue und unerwartete Resultate geliefert und unter Berichtigung gewisser ziemlich verbreiteter Anschauungen dieses älteste und wohl wichtigste Tautomerieproblem wenigstens in den wesentlichsten Punkten aufgeklärt. Bekanntlich hat J. Brühl[1]) den freien Acetessigester auf Grund refraktometrischer Bestimmungen für ein reines Keton erklärt, während er nach L. Knorr, W. Wislicenus, H. Stobbe u. a. ein allelotropes Gemisch von Keto- und Enol-Form ist. Daß die Salze aus Acetessigester nicht, wie bisher allgemein und auch von Brühl angenommen wurde, einfache unveränderte Enol-Salze sind, haben Baly und Desch durch ihre bekannten wichtigen Untersuchungen der Absorptionsspektren im Ultraviolett nachgewiesen[2]). Acetessigester absorbiert im Ultraviolett sehr schwach, Äthoxy-crotonester viel stärker, aber gleich ersterem nur allgemein; die Alkalilösungen des Acetessigesters absorbieren aber nicht nur wieder viel stärker als die im Äthoxy-crotonester festgelegte Enolform, sondern vor allem ausgesprochen selektiv und steigern die Intensität der Absorption in Lösung mit zunehmender Menge des Alkalis bis zu einem Maximum. Da nun diese starke optische Differenz zwischen Äthoxy-crotonester $CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5$ und dem Natriumsalz des Acetessigesters durch dessen übliche Strukturformel als Salz des Oxy-crotonsäureesters $CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5$ nicht zu erklären ist, führen Baly und Desch das Auftreten des chinoiden Bandes bei der Salzbildung auf einen rythmischen Wechsel elektromagnetischer intramolekularer Beziehungen zurück, der mit Zunahme des Alkalis ebenfalls zunehmen soll. Dieser eigenartige, durch die selektive Absorption sich äußernde Schwingungszustand ist von ihnen als Isorrhopesis bezeichnet und seitdem mutatis mutandis bereits wiederholt zur Erklärung ähnlicher Phänomene herangezogen worden.

Meine Resultate lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 1 und **51**, 1 [1905].

[2]) Ztschr. phys. Chem. **55**, 317 [1906] u. a. O.

Die bisher im Ultraviolett noch nicht untersuchten Dialkylacetessigester, also die strukturell unveränderlichen Ketoformen, absorbieren in Lösung nur sehr schwach, und zwar noch schwächer als fast alle Acetessigester-Lösungen, aber in allen Medien nicht wesentlich verschieden. Äthoxy-crotonester, die strukturell festgelegte Enolform, absorbiert in der gleichen Spektralregion sehr viel (je nach der Wellenlänge 100- bis über 300-mal) stärker, aber ebenfalls in allen Medien nicht wesentlich verschieden.

Acetessigester absorbiert dagegen in allen Medien verschieden stark, jedoch stets innerhalb der Grenzen seiner eben erwähnten strukturell unveränderlichen Keto- und Enolderivate. Er ist in Wasser und noch mehr in verdünnter Salzsäure sehr durchlässig; er absorbiert in indifferenten Medien um so stärker, je kleiner deren Dielektrizitätskonstante wird und erreicht also in Hexanlösung das Absorptions-Maximum. Auch durch Temperatursteigerung steigt die Absorption (wenigstens in wäßriger Lösung) sehr stark; ebenso steigt sie (besonders in Hexanlösung) merklich auch mit der Verdünnung, so daß derartige Lösungen dem Gesetz von Beer nicht folgen.

Diesen Veränderungen der Absorption gehen völlig parallel die Veränderungen der Molrefraktion. Die »Exaltationen« von J. W. Brühl, die von ihm auf die Wirkung der konjugierten Doppelbindungen zurückgeführt werden, sind um so größer, je stärker der Acetessigester unter denselben Bedingungen absorbiert, und nähern sich damit der Molrefraktion des von Brühl leider nicht untersuchten Äthoxycrotonesters, der aber seinerseits wieder die abnorm hohen Werte der Salzlösungen bei weitem nicht erreicht.

Ganz ähnlich variiert die Absorption von Methyl- und Äthylacetessigester in verschiedenen Lösungsmitteln.

Homogener Acetessigester absorbiert stärker als seine Lösungen.

Aus diesen Resultaten und ihrer genaueren Begründung im experimentellen Teile lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen: Acetessigester und seine Monosubstitutionsprodukte sind in homogenem Zustand und in indifferenten Medien Keto-Enol-Gleichgewichte. Diese werden mit Zunahme der Temperatur nach der Seite der stärker absorbierenden und brechenden Enolformen und mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel nach der Seite der viel schwächer absorbierenden und brechenden Ketoformen verschoben. Auch innerhalb ein und desselben Mediums können sich diese Keto-Enol-Gleichgewichte (zufolge der erst jetzt entdeckten Ungiltigkeit von Beers Gesetz und der ihr entsprechenden Variabilität der Molrefraktionen mit der Verdünnung) verschieben; so nimmt die Konzentration der Enolform in Hexanlösungen mit der Verdünnung zu. Homogener Acetessigester ist sehr stark enolisiert und vielleicht außerdem noch schwach assoziiert.

Die Lage der Keto-Enol-Gleichgewichte in Acetessigester-Lösungen hat sich durch die verschiedene Lage der Absorptionskurven (Intensität der Absorption im Ultraviolett) unter der im experimentellen Teil begründeten Voraussetzung mit einiger Genauigkeit ermitteln lassen, daß die schwächst absorbierende Lösung in verdünnter Salzsäure praktisch nur die reine Ketoform, die stärkst absorbierende Lösung in Hexan aber fast nur die *enol*-Form enthält, weil sie optisch mit Lösungen von Äthoxy-crotonester fast identisch ist. Daraus ergibt sich z. B., daß wäßrige Losungen bei mittlerer Temperatur etwa zu $^1/_5$, methylalkoholische Lösungen aber bereits etwa zu $^9/_{10}$ enolisiert sind. Genaueres findet sich im experimentellen Teil.

Auch die bekannte Eisenchlorid-Reaktion verläuft in den wäßrigen, enolarmen Losungen schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer meßbaren Geschwindigkeit, während in alkoholischen Medien das Zeitphänomen nicht bei gewohnlicher, sondern, wie H. Stobbe fand, erst bei tiefer Temperatur zu beobachten ist. Dadurch wird chemisch bestätigt, daß auch das von der *enol*-Form derivierende Eisensalz um so rascher gebildet wird, je enolreicher die betreffende Lösung ist.

Die am stärksten und außerdem ausgesprochen selektiv absorbierenden Salze aus Acetessigester unterscheiden sich optisch vom Äthoxycrotonester, der stärkeren und prinzipiell andersartigen Absorption entsprechend, auch durch stärkere Molrefraktion. Fur die sogen. Isorrhopesis, bezw. die mit steigender Konzentration des Alkalis steigende Intensität der selektiven Absorption gelten aber folgende wichtige Tatsachen. Das Maximum der selektiven Absorption wird um so rascher erreicht, je geringer die Verdunnung und je stärker der betreffende Ester ist, also z. B. unter sonst gleichen Bedingungen in Lösungen von Acetessigester rascher als in solchen von Äthyl-acetessigester, da ersterer eine stärkere Säure ist, als letzterer. Ähnliche Phänomene treten auch bei Alkalilösungen nicht isomerisierbarer schwacher Säuren, z. B. bei Phenolen, auf. Hieraus folgt, wie im experimentellen Teil ausfuhrlich bewiesen werden wird: Die sogenannte Isorrhopesis der Salze des Acetessigesters beruht nicht auf einem Schwingungszustand zwischen Keto- und Enolform, dessen Intensität mit der Konzentration des Alkalis zunehmen soll, sondern ist rein chemisch viel einfacher zu erklären. Die sogenannte Isorrhopesis ist hier, wenigstens primär, kein physikalisches, sondern ein chemisches Phänomen; die Steigerung der selektiven Absorption mit steigender Alkali-Konzentration bedeutet keine Zunahme der Schwingung zwischen Keto- und Enolform, sondern hängt mit unvollständiger Salzbildung, also mit der Hydrolyse des spektral festgelegten Alkalisalzes, zusammen. Die sehr schwach sauren Ester werden in ihren zur Absorptionsbestimmung stark ver-

dünnten Lösungen erst durch einen großen Überschuß von Alkali vollständig in die Salze übergeführt. Das Absorptionsmaximum bedeutet also einfach den Zustand der totalen Salzbildung; die Salze aus Acetessigester sind als solche von der *enol* Form optisch und somit auch chemisch verschieden.

Die von der *enol*-Form verschiedene neue Form konnte, weil sie in den Salzen ausschließlich vorhanden ist, als die »Salzform« des Acetessigesters bezeichnet werden; sie wird indessen zweckmäßiger »*aci*-Form« genannt, da sie nicht nur in den Salzen, sondern in geringer Konzentration auch in enolreichen Lösungen des freien Acetessigesters aufzutreten scheint. Denn die uber 99 % Enol enthaltenden verdünnten Hexanlösungen absorbieren im oberen Gebiet der Kurven noch etwas stärker als Äthoxy-crotonester, also im Sinne der Alkalilösungen.

Konstitution des *aci*-Acetessigesters und der Salze. Bei der starken optischen Verschiedenheit der *aci*-Form von der echten *enol*-Form muß erstere von der letzteren auch chemisch, also konstitutiv verschieden sein. Die erste Möglichkeit ist die Annahme von Strukturverschiedenheit im Sinne der schon von A. Michael[1]) diskutierten Formel (1) oder der neuen Formel (2):

$$1.\quad CH_3.CO.CH:C<^{OMe}_{OC_2H_5} \qquad 2.\quad CH_3.\overset{O}{C}=CH-C<^{OMe}_{OC_2H_5}.$$

Erstere ist indes dadurch ausgeschlossen, daß sie als ungesättigte Verbindung der ublichen Enolsalzformel uberaus ähnlich ist, also die prinzipelle optische Verschiedenheit der Salze von der *enol*-Form nicht zu erklären vermag; letztere dadurch, daß sie kein Carbonyl enthält, also gesättigter ist, und damit der abnorm großen Molrefraktion der Salze widerspricht.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit böte die Annahme, daß *enol*- und *aci*-Form stereoisomerer seien im Sinne der Formeln

$$\begin{matrix} CH_3.C.OH \\ \ddot{} \\ COOC_2H_5.C.H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3.C.OH \\ \ddot{} \\ H.C.COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

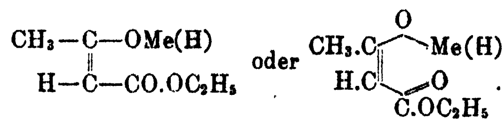
Diese Auffassung ist aber ebenfalls ausgeschlossen, und zwar durch die neuerdings vielfach nachgewiesene, große optische Ähnlichkeit von Stereoisomeren, die sogar bis zur optischen Identität (Homochromie) führen kann[2]).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 488 [1888].

[2]) A. Hantzsch, diese Berichte 43, 1651 [1910].

Die dritte und letzte, allein wahrscheinliche Erklärungsmöglichkeit beruht auf der Annahme, daß der *aci*-Acetessigester (bezw. dessen Salze) aus dem *enol*-Acetessigester durch Beteiligung des Carbonyls der $COOC_2H_5$-Gruppe an der Salzbildung hervorgegangen ist, und zwar durch eine Nebenvalenzbindung zwischen dem Metall und diesem Carbonylsauerstoff; hiernach sind *enol*-Form und *aci*-Form Valenzisomere:

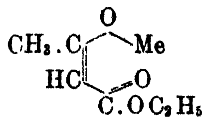
$CH_3.C(OH):CH.COOC_2H_5$

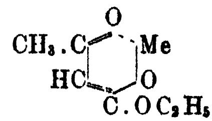


enol-Form *aci*-Form.

Diese Auffassung stimmt mit den optischen Eigenschaften der *aci*-Salze deshalb sehr gut überein, weil letztere hiernach zu den ringförmigen »inneren Komplexsalzen« gehören, die sich nach A. Werner, W. Dilthey, H. Ley, G. Bruni und L. Tschugaeff durch besondere optische Eigentümlichkeiten auszeichnen, und weil danach speziell die Alkalisalze aus Acetessigester durch den analog absorbierenden und zu formulierenden Aluminiumacetessigester mit den sehr beständigen Be-, Al-, Fe-Salzen aus β-Diketonen verwandt werden. Denn nunmehr sind alle Salze aus β-Ketonsäureestern und Diketonen innere Komplexsalze, und der Hauptunterschied zwischen den beständigeren Erdmetallsalzen und den unbeständigeren Alkalisalzen ist nur eine Konsequenz der bekannten Eigenschaft der positivsten Metalle, am leichtesten abzudissoziieren. Hervorzuheben ist nur noch, daß zufolge der optischen Identität der wäßrigen und alkoholischen Salzlösungen auch hier der dissoziierte Anteil, also das Ion des *aci*-Acetessigesters, mit dem undissoziierten Natriumsalz optisch identisch ist. Wenn dies nicht formuliert bezw. noch nicht erklärt werden kann, so liegt dies nur daran, daß von der chemischen Natur der Ionen fast noch nichts bekannt ist. In der obigen *aci*-Formel ist auch das Prinzip der Vorstellungen von Baly und Desch über das Auftreten der selektiven Absorption durch Isorrhopesis in modifizierter Form enthalten; denn die elektromagnetischen Beziehungen innerhalb der Salzmoleküle können danach ebenfalls wechseln; allerdings nicht zwischen Metall, Kohlenstoff- und Sauerstoffatom, wohl aber zwischen dem Metall und zwei Sauerstoffatomen; und diese eigentümliche Bindungsart könnte die selektive Absorption, also die Isorrhopesis hervorrufen. Man kann diese Oscillations-Hypothese sogar noch weiter ausbilden, wie folgt:

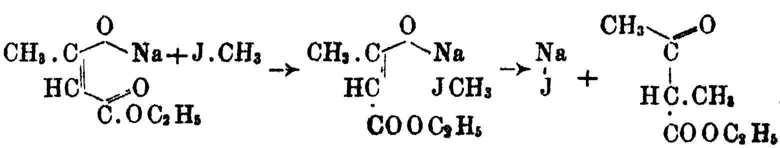
Wie sich aus dem gewöhnlichen *enol*-Salze $CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5$ das obige *aci*-Salz ableitet, so könnte auch ein strukturisomeres *enol*-Salz $CH_3.CO.CH:C(ONa)(OC_2H_5)$ existieren und aus diesem ein dem gewöhnlichen *aci*-Salz (1) valenzisomeres *aci*-Salz (2) abgeleitet werden:

1. 

2. 

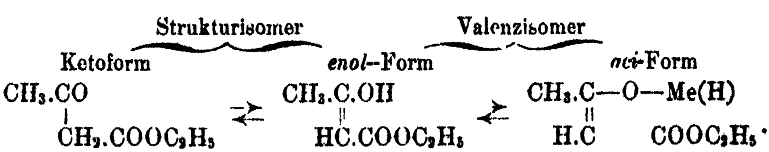
Beide Salze würden sich nur durch Bindungswechsel zwischen Haupt- und Nebenvalenzen, also durch Allodesmie, unterscheiden und könnten ein dynamisches Gleichgewicht bilden, dessen Bindungswechsel dem des Benzols (nach Kekulés Formel und Oszillationshypothese) entsprechen und hier wie dort die selektive Absorption verursachen könnte.

Bei diesem Anlaß sei bemerkt, daß die vielfach diskutierte Reaktion von Natriumacetessigester mit Alkyljodiden danach vielleicht etwa folgendermaßen verlaufen könnte:



wonach also primär ein Additions-Zwischenprodukt dadurch gebildet werden würde, daß die Nebenvalenzbindung des Metalls vom Sauerstoff zum Jod übergeht.

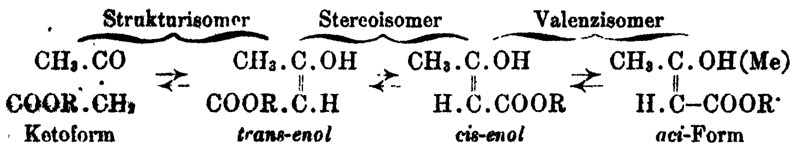
Durch diese Untersuchung sind also für den Acetessigester und seine Monosubstitutionsprodukte drei verschiedene Formen nachgewiesen worden, die durch zwei Gleichgewichte mit einander verbunden sind:



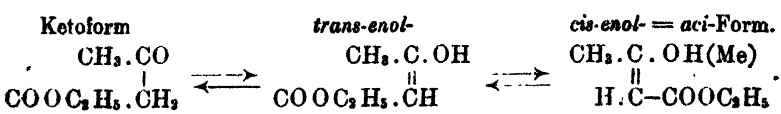
Die säurestabile Ketoform ist in sauren Lösungen, die alkalistabile *aci*-Form in alkalischen Lösungen ausschließlich, die zwischen beiden stehende *enol*-Form vorwiegend in nicht wäßrigen Lösungen

vorhanden. In indifferenten Medien bestehen Keto-Enol-Gleichgewichte, die sich mit Zunahme der Dielektrizitätskonstante der Medien zugunsten der Ketoform, mit Zunahme der Temperatur und bisweilen auch mit Zunahme der Verdünnung zugunsten der *enol*-Form verschieben.

Offen bleibt nur noch die folgende Frage: Außer dem Gleichgewicht der strukturisomeren (Keto- und Enol-) Formen und dem der valenzisomeren (*enol*- und *aci*-) Formen wäre noch ein Gleichgewicht der stereoisomeren (*cis*- und *trans-enol*-) Formen zu berücksichtigen, das sich zwischen die beiden erstgenannten einschieben würde:



Die Existenz und Lage dieses mittleren Gleichgewichts läßt sich aber optisch deshalb nicht nachweisen, weil Stereoisomere bekanntlich äußerst ähnliche Absorptionsspektren besitzen. Daß die *enol*-Form nur durch Alkali total in die *aci*-Form übergeht, bedeutet natürlich, daß letztere zwar die negativste, zugleich aber auch die unbeständigste Atomgruppierung besitzt. Und daß von der freien *enol*-Form auch in den enolreichsten (Hexan-) Lösungen nur ein sehr kleiner Teil durch Betätigung von Nebenvalenzen zur *aci*-Form wird, hängt ebenfalls mit dieser Unbeständigkeit, außerdem aber zweifellos auch mit der Existenz der zwei stereoisomeren Enole zusammen. Denn da die *aci*-Form einen Sechsring darstellt, wird nur das *cis-enol* in die *aci*-Form übergehen können. Es wäre sogar möglich, obgleich nicht gerade wahrscheinlich, daß das *cis-enol* praktisch nur in der *aci*-Form bestehen könnte, und daß sich hierdurch die Acetessigester-Gleichgewichte auf die folgenden, weit einfacheren Verhältnisse reduzieren könnten:



Die letzte Komplikation, die das System durch Bildung von Gleichgewichten zwischen dissoziierten und undissoziierten Enol- und *aci*-Estern (namentlich natürlich in alkalischen Lösungen) erfährt, ist wegen der hier wieder bestätigten optischen Identität des undissoziierten Salzes mit dessen Ionen durch optische Methoden natürlich ebenfalls nicht zu ermitteln, aber gerade wegen dieser Ursache für die hier behandelte Frage auch belanglos.

Experimenteller Teil.

Alle Ester und Lösungsmittel wurden sorgfältigst gereinigt, erstere durch Vakuumdestillation im Bad von Woodschem Metall, wobei nur die zwischen einigen Zehntelgraden übergehenden Anteile verwendet wurden; Dimethyl-acetessigester außerdem durch Schütteln mit wäßrigem Kupferacetat und Diäthyl-acetessigester durch Schütteln mit Natron[1]). Käufliches Hexan, das stets absorbierende Kohlenwasserstoffe (Hexylen oder Benzol?) enthält, wurde so lange mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, bis es nach dem Trocknen erst über Pottasche und dann über Natrium in 300 mm Schichtdicke erst nach 4200 Schwingungszahlen absorbierte. Die über Natrium getrockneten Lösungsmittel (Hexan und Äther), sowie die über Bariumoxyd entwässerten Alkohole mußten in einem Kolonnenapparat mit Glaswollefüllung destilliert werden, da sie sonst von Spuren von Alkali oder Bariumoxyd nicht sicher befreit werden konnten. Photographiert wurde mit orthochromatischen Colorplatten von Westendorp-Wehner und Metol-Adurol als Entwickler. Außer dem meist benutzten, möglich konstanten Eisenbogen wurde als gleichmäßigere Lichtquelle bisweilen auch das Nickel-Eisen-Funkenspektrum bei 4 Minuten Belichtungszeit oder das der Ederschen Legierung verwendet. Lösungen, die sich durch Verseifung verändern, wurden nach Herstellung der Photographie in den verschiedenen Schichtdicken stets nochmals in der anfänglichen Schichtdicke aufgenommen und die Resultate nur dann verwertet, wenn die Lösungen hierbei optisch konstant geblieben waren.

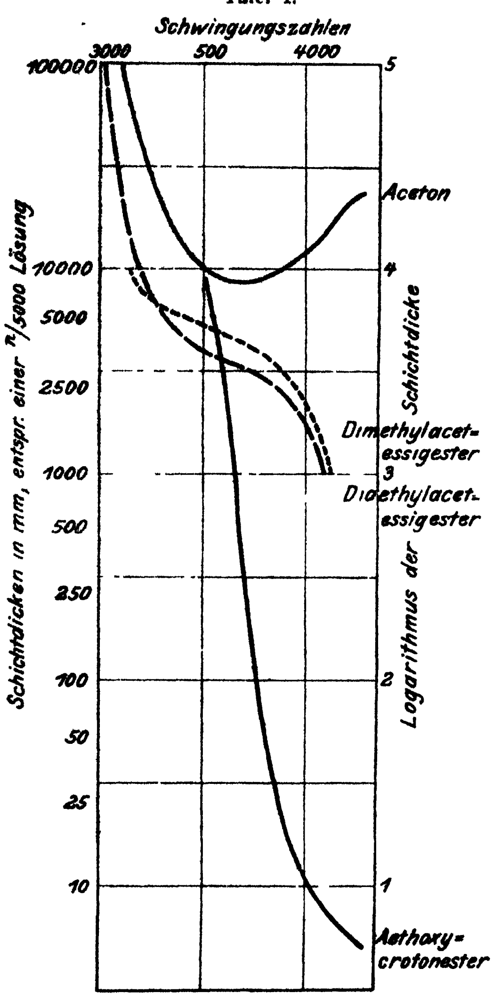
Messungen von stark absorbierenden Flüssigkeiten, z. B. von homologem Acetessigester in sehr kleinen Schichtdicken, sowie solche bei höherer Temperatur wurden mit den von K. Schaefer konstruierten Apparaten[2]) ausgeführt; Dichten und Brechungsexponenten wurden stets bei +20° bestimmt, erstere in Pyknometern, die in Dewar-Gefäßen auf konstanter Temperatur gehalten wurden. Der Temperaturfehler betrug höchstens einige Hundertstel Grad.

Dimethyl- und Diäthyl-acetessigester, die strukturell unveränderlichen Ketone, sind nach Tafel I sehr durchlässig; viel durchlässiger als nach Baly und Desch Äthyl-acetessigester in Alkohol, der von ihnen ohne Untersuchung der Dialkylester irrtümlich für ein reines Keton angesehen worden ist. Ferner sind die beiden Dialkyl-acetessigester einander sehr ähnlich. Danach wird die Absorption auch in dieser homologen Reihe mit steigendem Molgewicht nur

[1]) H. Goldschmidt, diese Berichte **40**, 626 [1907].

[2]) Ztschr. wissenschaftl. Photogr. **8**, 222 [1910].

Tafel I.



sehr wenig verstärkt, woraus geschlossen werden darf, daß der homogene Keto-Acetessigester ganz ähnlich schwach, ja eher noch etwas schwächer absorbieren sollte. Der Verlauf der Kurven weist optisch auf die Verwandtschaft dieser Ester mit dem Aceton hin, dessen zum Vergleich mit angeführtes Band in den stärker absorbierenden Acetoncarbonsäureestern geschwächt oder ganz verdeckt ist.

Äthoxy-crotonsäureester, die strukturell unveränderliche Enolform, absorbiert nach Tafel I zwar auch nur allgemein, aber außerordentlich viel stärker, als die reinen Ketoester, ein Unterschied, der in der üblichen logarithmischen Verkürzung des Kurvennetzes natürlich weit weniger zum Ausdruck kommt, als er tatsächlich ist.

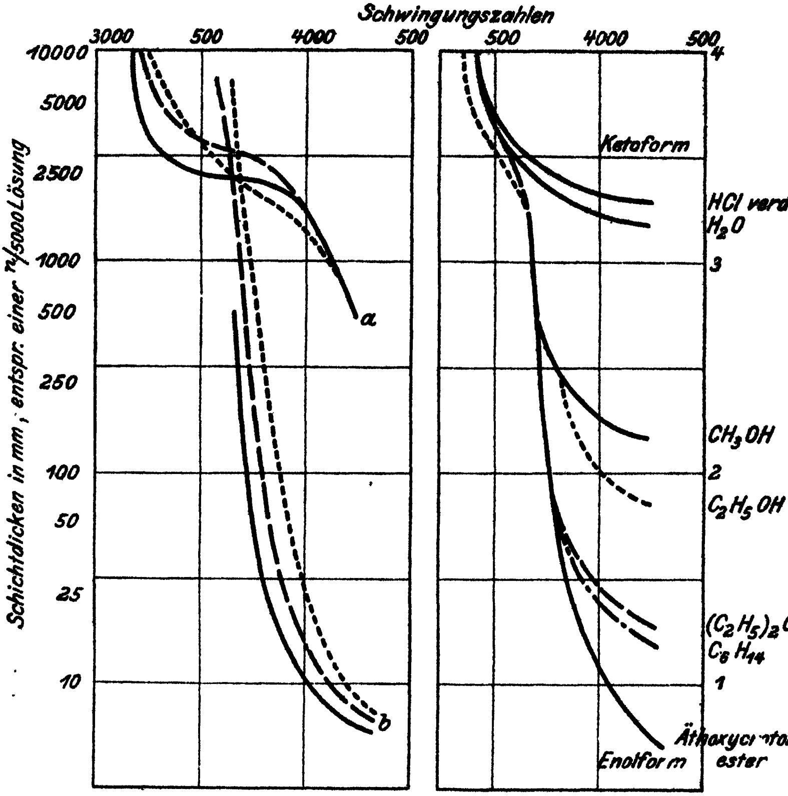
Den relativ sehr geringen optischen Einfluß selbst so verschiedener Lösungsmittel wie Wasser und Hexan auf die Absorption der strukturell unveränderlichen Ketoester und Enolester zeigt Tafel II; derselbe reduziert sich beim Aceton nach K. Schaefer bis zur fast völligen optischen Konstanz[1]).

Acetessigester als isomerisierbare Verbindung absorbiert dagegen nach Tafel III in allen Lösungsmitteln sehr verschieden, wird

[1]) Ztschr. wissenschaftl. Photogr. 8, 286 [1910].

also durch jedes Medium verschieden stark verändert. In verdünnter Salzsäure absorbiert er etwa so schwach, wie seine Dialkylderivate,

Tafel II. Tafel III.



a) Dimethylacetessigester
——— Hexan
— — — Alkohol
······ Wasser

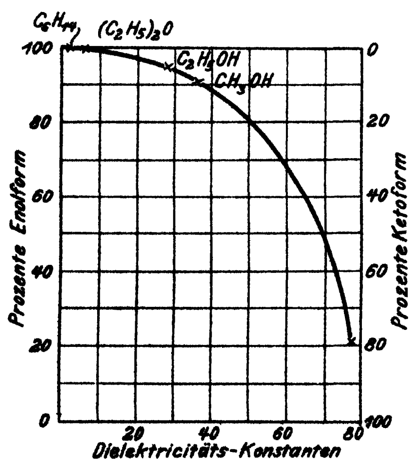
b) Äthoxy-crotonester
——— Hexan
— — — Na-Äthylat
········· Wasser

in Äther und vor allem in Hexan fast so stark wie Äthoxy-crotonester, in Wasser und Alkoholen zeigt er ein mittleres Verhalten. Daraus geht mit Sicherheit hervor: Acetessigester-Lösungen enthalten Gleichgewichte der Keto- und der Enol-Form; diese sind in Wasser weitgehend, in verdünnten Säuren praktisch fast vollständig zugunsten der Ketoform, dagegen in Hexan fast vollständig zugunsten der Enolform verschoben und nehmen in Alkoholen mittlere Lagen ein. Be-

merkenswert ist der Einfluß von Säuren auf das Gleichgewicht. Daß die in rein wäßriger Lösung noch vorhandene Enolmenge schon durch kleine Mengen starker Säuren praktisch vollständig ketisiert wird, zeigt sich erstens daran, daß eine solche Lösung optisch mit denen der Dialkylester fast identisch ist, und zweitens dadurch, daß weiterer Säureüberschuß optisch nicht mehr wirksam ist. Da nun die Enolform des Acetessigesters bekanntlich eine sehr schwache, phenolartige Säure ist, verschwindet durch die H-Ionen der starken Säure gleichzeitig mit den Ionen der Enolform auch ihr mit letzterem im Gleichgewicht stehender undissoziierter Anteil. Hexanlösungen des Acetessigesters werden dagegen durch Salzsäuregas optisch kaum merklich verändert, obgleich in ihnen fast nur Enol vorhanden ist. Diese prinzipiell verschiedene Empfindlichkeit von Hexan- und Wasserlösungen gegen Chlorwasserstoff ist natürlich so zu erklären, daß nur H-Ionen, nicht aber undissoziierte Säuren Gifte für die Enolform sind.

Daß das Keto-Enol-Gleichgewicht des Acetessigesters in indifferenten Lösungsmitteln mit Zunahme ihrer Dielektrizitätskonstanten zugunsten der schwach absorbierenden Ketoform, also mit deren Abnahme zugunsten der stark absorbierenden Enolform verschoben wird,

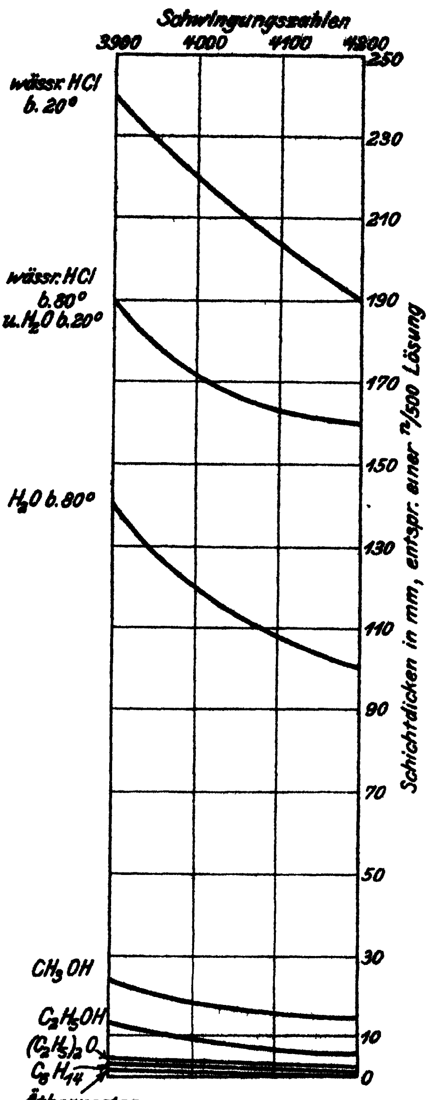
Tafel IV.



zeigt sich dadurch, daß die Durchlässigkeit der Esterlösungen in derselben Reihenfolge zunimmt, wie die Dielektrizitätskonstanten der Medien. Diese Zunahmen sind jedoch erwartungsgemäß einander nicht proportional, wie die graphische Darstellung von Tafel IV zeigt.

Wie groß die wirklichen Unterschiede der Absorption dieser Lösungen sind, wird durch die logarithmische Darstellung der Kurven natürlich nicht veranschaulicht, wohl aber durch Tafel V, auf der die Absorptionen der strukturell fixierten Keto- und Enolform, sowie die dazwischenliegenden Absorptionsintensitäten des Acetessigesters in den verschiedenen Medien für das äußerste Ultraviolett von 3900—4200 Schwingungszahlen in linearem Maßstab eingetragen sind. Die Keto-Enol-Gleichgewichte der Acetessigesterlösungen lassen sich danach auch annähernd quantitativ folgendermaßen berechnen, freilich unter Vernachlässigung der spezifischen Einflüsse der Lösungsmittel: Die Kurven bedeuten die Absorptionsgrenzen der Lösungen von bekannter Konzentration und Schichtdicke. Da durch jede solche Lösung eine konstante Lichtquelle bis auf einen sehr kleinen, aber für jede Wellenlänge konstanten (durch die Grenze der Platten-Empfindlichkeit fixierten) Betrag geschwächt wird, so kann man die Durchlässigkeit dieser Lösungen für jede Wellenlänge zahlenmäßig mit einander vergleichen. Zunächst legt man die relativen Durchlässigkeiten der reinen Enolform am Äthoxy-crotonester und der reinen Ketoform an der Acetessigester-Lösung in Salzsäure für die Schnittpunkte jeder Wellenlängen-Ordinate fest, ermittelt dann die dazwischenliegenden Durchlässigkeiten der übrigen

Tafel V.



Acetessigester-Lösungen.

Lösungen aus Kurvenschnittpunkt, Konzentration und Schichtdicke und berechnet endlich aus den beiden Grenzdurchlässigkeiten nach der Mischungsregel den Gehalt an Keton und Enol für jede dazwischenliegende Lösung. Setzt man die geringste Durchlässigkeit, d. i. die der reinen Enolform, für verschiedene Wellenlängen jedesmal willkürlich = 1 und drückt die entsprechende Durchlässigkeit der Ketoform in denselben Einheiten aus, so erhält man die Prozentzahl p des Enols nach der Formel $p = 100 \cdot \frac{D_K - 1}{D_L - 1}$, in der D_K die relative Durchlässigkeit der reinen Ketoform und D_L die der betreffenden Lösung bedeutet.

Berechnet man hiernach z. B. die relativen Durchlässigkeiten für die Schwingungszahlen 4200, 4000 und 3900 auf die verdünntesten (1/5000-Mol.) Lösungen, so erhält man für die einzelnen Lösungen annähernd gleiche Prozentgehalte. Diese Übereinstimmung bestätigt, daß die Fehler der Methode nicht beträchtlich sind.

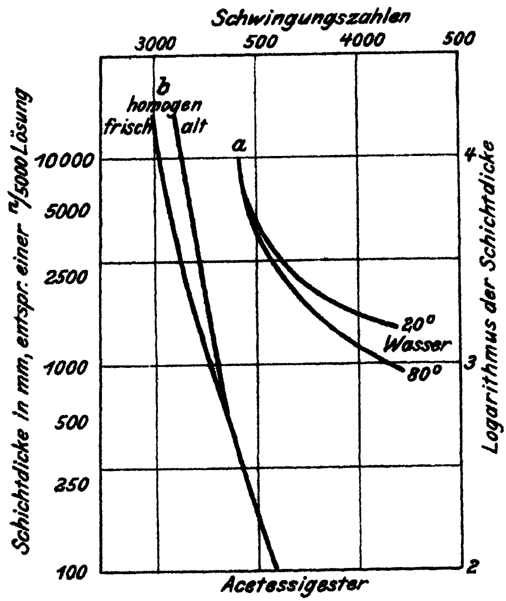
	Schwingungszahl 3900		Schwingungszahl 4000		Schwingungszahl 4200	
	Durchlässigkeit	Prozente Keton	Durchlässigkeit	Prozente Keton	Durchlässigkeit	Prozente Keton
Äthoxy-crotonester (Enol)	1.0	0	1 0	0	1.0	0
Acetessigester in C_6H_{14}	1.6	0.5	1.9	0.5	2.15	0.5
$C_4H_{10}O$	1.8	0.7	2.2	0.7	3.16	0.7
C_2H_6O	6.2	4.6	7.3	3.7	10.8	2.9
CH_4O	11.4	9.2	14.2	7.8	23.2	6.7
H_2O	91	80	131	77	266	79
verd. HCl	114	100	170	100	334	100

Berechnet man hieraus umgekehrt die Prozente Enol in den betreffenden Acetessigester-Lösungen, so erhält man für

Acetessigester in	Prozente Enol				Prozente Keton Mittel
	bei 3900	bei 4000	bei 4200	Mittel	
C_6H_{14}	99.5	99.5	99.5	99.5	0.5
$C_4H_{10}O$	99.3	99.3	99.3	99.3	0.7
C_2H_6O	95.4	96.3	97.1	96.3	3.7
CH_4O	90.8	92.2	93.3	92.1	7.9
H_2O	20.0	23.0	20.9	21.0	79.0
verd. HCl	0	0	0	0	100.0

Danach besteht also Acetessigester in Wasser etwa zu $^1/_5$ aus Enol und zu $^4/_5$ aus Keton, aber schon in Methylalkohol reichlich zu $^9/_{10}$ aus Enol und zu weniger als $^1/_{10}$ aus Keton, und in sehr verdünnten Hexan-lösungen nur noch zu etwa $^1/_2$ % aus Keton. Die Menge des letzteren ist sogar wahrscheinlich noch geringer. Denn da die Voraussetzung dieser Berechnungen, nämlich die optische Identität von Äthoxy-crotonester mit Oxy-crotonester (der Enolform) nicht absolut richtig sein kann, vielmehr der Äthoxyester doch etwas stärker absorbieren dürfte, so ist die geringe optische Differenz zwischen Acetessigester in Hexan und Äthoxy-crotonester vielleicht auch diesem spezifischen Unterschiede zuzuschreiben, also Acetessigester in Hexan nicht nur zu 99.5 %, sondern praktisch vollständig enolisiert.

Tafel VI.



Acetessigester homogen und in Wasser.

Den Einfluß der Temperatur auf das Lösungsgleichgewicht zeigt Tafel VI; danach wird bei steigender Temperatur erheblich mehr Enol erzeugt, und letzteres dadurch als das im Vergleich zum Keton labilere Isomere mit größerem Energiegehalt gekennzeichnet. Auch hier läßt sich die Menge des Enols nach obiger Rechnung annähernd ermitteln, obgleich die hierbei zu berücksichtigende spezifische optische Veränderung der reinen Ketoform sich

leider deshalb nicht ermitteln ließ, weil Dimethyl-acetessigester in wäßriger Lösung beim Erwärmen sehr rasch verseift wird und Diäthyl-acetessigester sich in Wasser nicht genügend löst.

Acetessigester in Wasser bei 80°.

Durchlässigkeit . . . . (reines Enol = 1)	bei 3900 61	bei 4000 100	bei 4200 167	im Mittel
Prozente Keton	53.0	54.0	49.8	52
» Enol	47.0	46.0	50.2	48

Da nun in Wasser von 20° nur 21 % Enol, bei 80° aber ca. 48 % vorhanden sind, so sind durch den Temperaturzuwachs von 60° etwa 27 %, also für je 1° 0.45 % Keton in Enol verwandelt worden. Dieselbe Wirkung der Temperatur zeigt sich auch in verdünnten Säuren. Während Acetessigester in verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar kein Enol enthält, sind bei 80° bereits etwa 20 % Enol vorhanden. Denn die Absorption von Acetessigester + 3HCl bei v_{50} ist bei 80° fast identisch mit der des Acetessigesters in reinem Wasser bei 20°. Hierbei war der Acetessigester bei raschem Arbeiten ganz unverändert geblieben, da die erkaltete Lösung genau die ursprüngliche Absorption zeigte.

Die Absorption des homogenen Acetessigesters ist ebenfalls auf Tafel VI dargestellt. Da er etwa 7.8-fach normal ist und sehr stark absorbiert, konnten nur sehr dünne Schichtdicken bis zu höchstens 0.02 mm photographiert und daher nur der oberste Teil der Kurve konstruiert werden. Homogener Acetessigester absorbiert also stärker als in irgend einem Lösungsmittel und kann schon danach unmöglich nur aus der Ketoform bestehen, sondern muß stark enolisiert sein, also weitgehend der alten Geutherschen Formel entsprechen. Vielleicht ist die starke Absorption des homogenen Esters auch ein Anzeichen dafür, daß er partiell assoziiert ist; denn die Berechnungen von Ramsay und Shields der Molgewichte aus der Oberflächenspannung[1]) zeigen mit Sicherheit nur, daß homogener Acetessigester nicht weitgehend assoziiert ist.

Endlich ist nach Tafel VI frisch destillierter Acetessigester mit alten Präparaten auch optisch nicht identisch, sondern absorbiert noch stärker, enthält also das Maximum an Enol. Das Altern des frisch destillierten Esters bedeutet also eine langsam verlaufende partielle Ketisierung bei gewöhnlicher Temperatur und bestätigt wieder, daß

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 12, 433 [1893].

die Enolform das bei höherer Temperatur begünstigtere Isomere darstellt. Den optischen Veränderungen des Acetessigesters durch Erhitzen und Wiedererkalten entsprechen übrigens die von I. Traube[1]) beobachteten und von mir bestätigten geringen Veränderungen der Dichte des erhitzten und wieder abgekühlten Esters, die der Entdecker dieser thermischen Nachwirkungen ebenfalls auf primäre Enolisierung und langsame Ketisierung bei gewöhnlicher Temperatur zurückgeführt hat.

Die Unhaltbarkeit der ausschließlich aus den refraktometrischen Bestimmungen gefolgerten Ansicht, daß Acetessigester im homogenen und gelösten Zustande die reine Ketoform sein solle, ist zwar nach obigem durch die Untersuchung der Absorptionsspektren bereits sicher erwiesen. Aber auch der anscheinende Widerspruch zwischen den aus den beiden optischen Methoden erhaltenen Resultaten hat sich beseitigen lassen durch eine erneute systematische Untersuchung der Molrefraktionen des Acetessigesters und seiner Derivate; danach hat sich ergeben, daß ein solcher Widerspruch überhaupt nicht besteht, sondern daß sich die Molrefraktionen unter gleichen Bedingungen auch gleichartig wie die Absorptionsspektren verändern, und daß die noch verbleibenden geringen Differenzen nur von der geringeren Genauigkeit der refraktometrischen Methode herrühren, während die Salzlösungen durch ihre nach Brühl noch größeren Werte ebenso wie durch ihre selektive Absorption eine später zu erklärende Sonderstellung einnehmen.

Begonnen werde mit den Molrefraktionen des homogenen Acetessigesters und seiner Derivate. Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen die neuen, von Dr. Chr. Hansen ausgeführten Bestimmungen mit den älteren von J. W. Brühl ausnahmslos vorzüglich überein. Erstere sind mit (H), letztere mit (B) bezeichnet.

Molrefraktionen.

Molekular-Refraktionen	rot C = 656	gelb D = 589	grün F = 486	violett G = 410	Mol-dispersion
Acetessigester (B)	31.82	31.96	—	32.69	0.87
» (H)	31.80	31.98	32.36	32.67	0.87
Methyl-acetessigester (H)	36.18	36.35	36.77	37.12	0.94
Dimethyl-acetessigsaures Methyl (B)	36.39	36.56	—	37.29	0.90
Diäthyl-acetessigsaures Äthyl (B)	49 51	49.73	—	50.73	1.22
» » (H)	49.55	49.78	50.49	50.78	1.23

[1]) Diese Berichte 29, 1715 [1896].

Aus den Werten der Dialkylacetessigester erhält man durch Subtraktion von nCH_2 nach Brühl die Refraktion der reinen Ketoform, und zwar aus Dimethyl- und Diäthylester völlig identische Werte:

Acetessigester ber.	M.-R. rot	M.-R. violett	M.-Dispers.
aus Methyl-acetessigester	31.81	32.68	0 87
» Dimethyl-acetessigester . . .	32.03	32 81	0.78
» Diäthyl-acetessigester	32.03	32.81	0.78

Die berechneten Werte für die Enolform, den Oxy-crotonester, erhält man aus denen des Äthoxy-crotonesters durch Subtraktion von $2CH_2$. Wie nach Brühl zu erwarten, ist die so erhaltene Molrefraktion und die Moldispersion des ungesättigten Enols viel größer als die des Ketons[1]).

	M.-R. rot	M.-R. gelb	M.-R. grün	M.-R. violett	M.-Dispersion
Äthoxy-crotonester . . .	43 32	43.68	44.44	45.22	1.90
in Hexan (H)	43.31	43 69	44.55	45.23	1.92
ber. Oxy-crotonester (Enolform)	34.17	34.48	35.68	35.81	1.68

Bemerkenswert sind nun die Veränderungen der Molrefraktion des Acetessigesters durch Lösungsmittel, die Brühl zwar auch zum Teil bereits beobachtet, aber ohne Erkenntnis ihres Zusammenhanges

[1]) Berechnet man aber die Werte der Enolform aus der Brühlschen Atomrefraktionen, so erhält man wieder andere, und zwar die folgenden Werte: $M.\text{-}R._C = 32.72$, $M.\text{-}R._D = 33.51$, $M.\text{-}R._G = 33.66$, M.-Disp. = 0.94. Ferner sei auch auf eine andere, vorläufig nicht erklärliche Unstimmigkeit aufmerksam gemacht. Die für homogenen Acetessigester gefundenen Molrefraktionen ($M.\text{-}R._A = 31.81$; $M.\text{-}R._G = 32.68$), noch mehr aber die von Brühl additiv berechneten Werte ($M.\text{-}R_A = 31\ 53$; $M.\text{-}R_G = 32.31$) sind erheblich kleiner als die oben aus den Dialkylacetessigestern substraktiv berechneten ($M.\text{-}R._A = 32.03$; $M.\text{-}R._G = 32.81$). Diese Abweichungen können nicht auf einen Enolgehalt des homogenen Esters zurückgeführt werden, da ja der Enolform noch größere Werte zukommen, aber auch nicht, wie Brühl glaubt, auf Versuchsfehlern beruhen, da die Zahlen hier nur um höchstens ± 0.05 Einheiten von einander abweichen und nie die nach Auwers gestattete Abweichung von ± 0.25 Einheiten erreichten. Die erwähnten Unstimmigkeiten hängen vielmehr sicher mit der namentlich von R. Rudorf (Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 7, 38—122) hervorgehobenen Inkonstanz der Refraktionsäquivalente im allgemeinen und mit ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Aggregatzustand zusammen, wonach »es fast hoffnungslos erscheint, die Refraktionsäquivalente der Elemente zu berechnen.«

mit der Natur der Medien als Versuchsfehler angesehen hat, zumal er leider den Äthoxy-crotonester als Repräsentanten der wahren Enolform überhaupt nicht untersucht, sondern die Salze als solche angesehen hat.

Tatsächlich verändern sich nach der folgenden Tabelle die Molrefraktionen des Acetessigesters in Lösungen im ganzen sichtbaren Spektralgebiet genau wie die Absorptionsspektren im unsichtbaren Spektralgebiet; beide nehmen mit Zunahme der Dielektrizitätskonstanten der Medien regelmäßig zu [1]) und nähern sich damit den Werten der am stärksten brechenden (und absorbierenden) Enolform, die im Äthoxy-crotonester fixiert ist. Dies kommt in folgender Tabelle zur Darstellung.

Molrefraktionen.

Acetessigester		$M.-R._C$ (rot)	$M.-R._D$ (gelb)	$M.-R._G$ (violett)	Mol-Dispersion
in H_2O	B	31.66	31.82	32.45	0.79
	B	31.61	31.76	32.38	0.77
in $CH_3.OH$	B	31.87	32.05	32.76	0.89
	B	31.83	31.98	32.69	0.86
in $CHCl_3$	B	31.89 31.93	32.05 32.11	32.77 32.83	0.88
in C_6H_{14}	H	32.82	33.14	34.19	1.37
Enolform nach oben ber. .		34.17	34.48	35.81	1.68

Auffallend ist nur eins: daß die gefundenen Molrefraktionen selbst der fast nur aus Enol bestehenden Hexanlösungen weit kleiner sind als die additiv für Enol aus Äthoxy-crotonester berechneten Werte. Dies hängt jedoch wenigstens zum Teil mit einem bisher nicht zu vermeidenden Fehler der refraktometrischen Methode zusammen: die Molrefraktionen in Lösung mußten nach der Biot-Arago schen-Mischungsregel berechnet werden; denn die korrigierten Formeln, durch welche die nachgewiesene Veränderlichkeit der Molrefraktion mit der Konzentration und mit dem Lösungsmittel mehr oder minder vollständig eliminiert werden soll [2]), lassen sich hier deshalb nicht anwenden, weil in all diesen

[1]) Nur die von Brühl bestimmten Werte in Äthylalkohol fügen sich insofern nicht ein, als sie in der letzten Dezimale um einige Einheiten kleiner sind, als die in Methylalkohol, während sie entsprechend der kleineren Dielektrizitätskonstante des Äthylalkohols etwas größer sein sollten. Da aber die Differenzen zwischen den Zahlen und den Dielektrizitätskonstanten nur gering sind, handelt es sich hier zweifellos um sehr kleine Versuchsfehler, oder um sehr geringe spezifische Wirkungen des Lösungsmittels.

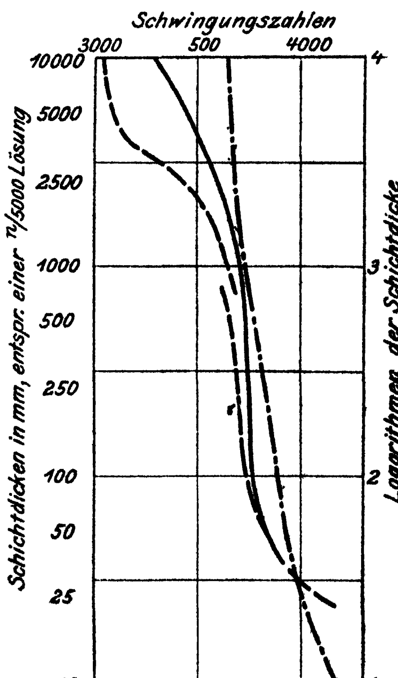
[2]) Vergl. Rudorff, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 7, S. 92 [1910].

Formeln die Dichte und der Brechungsexponent der reinen Enolform nicht eingesetzt werden können; denn diese Werte sind natürlich ebenso unbekannt wie die freie Enolform. So kann man, zumal wegen der großen Veränderlichkeit der Dichte des Acetessigesters in Hexan mit der Konzentration nicht absolut richtige, sondern nur relativ vergleichbare Werte erhalten.

Wie sich die Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters mit der Natur der Lösungsmittel verschieben, so werden sie sich auch entsprechend dem Massenwirkungsgesetz innerhalb ein und desselben Mediums je nach der Konzentration verändern können. In der Tat hat sich auch diese Veränderung optisch nachweisen lassen, und zwar sowohl durch die Absorptions-, als auch durch die Refraktionsmethode. Am deutlichsten in den Lösungen Acetessigester-Hexan; wozu nur zu bemerken ist, daß sich die beiden Flüssigkeiten nicht unbegrenzt mischen, daß also eigentlich Lösungen des Esters in Hexan und solche von Hexan in dem Ester zu unterscheiden sind.

Die Veränderlichkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts mit der Konzentration gibt sich nach der Absorptionsmethode durch die Ungültigkeit von Beers Gesetz zu erkennen; praktisch also dadurch, daß Lösungen von verschiedener Konzentration bei gleichwertigen Schichtdichten verschieden stark absorbieren, und graphisch dadurch, daß die Absorptionskurven derartig verschiedener Lösungen nicht identisch sind. Tafel VII zeigt nun, daß verdünntere Hexanlösungen des Esters (v = 50) in größerer Schichtdicke erheblich stärker absorbieren, als konzentriertere Lösungen (v = 1.3) in entsprechend kleineren Schichten. Das bedeutet unzweifelhaft, da das Enol weit stärker absorbiert als das Keton, daß mit Zunahme der Hexanmenge auch die Menge

Tafel VII.



Acetessigester in Hexa v = 1.3 ——— v = 50 — 500 - - -
Äthoxy-crotonester in Hexan —·—·—

des Enols zunimmt. Und wieder in vollständiger Übereinstimmung mit diesem Ergebnis wächst auch die Molrefraktion und -dispersion des Esters in Hexanlösung mit wachsender Verdünnung, zeigt also gleichfalls die Zunahme der stärker brechenden Enolformel an:

Acetessigester + Hexan.

Prozente Ester	M.-R. rot	M.-R. gelb	M.-R. grün	M.-R. violett	Mol-Dispersion
93.0	31.86	32.03	32.36	32.74	0.88
15 0	32.49	32.70	33.23	33.70	1.21
13.80	32.52	32.82	33.31	33.78	1.26
9.12	32.61	32.88	33.49	33.82	1.21
6.49	32.63	32 96	33 53	(33 99)	(1.37)
5.22	32.69	32.98	33.68	33.94	1.25
4.68	32 82	33.14	33.83	34.19	1.37

In anderen Medien ist der Einfluß der Verdunnung auf die Gleichgewichtlage weit geringer, aber doch stets, so z. B. in Alkohollösungen (vergl. Methyl-acetessigester, Taf. X) noch deutlich nachweisbar. Sehr geringe Verschiebungen des Gleichgewichts, d. i. sehr geringe Abweichungen von Beers Gesetz, gaben sich bei der Photographie der Absorptionsspektren immer noch dadurch zu erkennen, daß die Absorptionsgrenzen der Lösungen von verschiedener Konzentration (z. B. v_{50}, v_{500}, v_{5000}), aber von Schichtdicken mit gleicher Zahl absorbierender Moleküle, nicht zusammenfallen, sondern einen gewissen Abstand von einander behalten. So ist auch in Äthylalkohol-Lösungen von Acetessigester eine Zunahme der stärker absorbierenden Enolform mit zunehmender Verdünnung dadurch nachgewiesen worden, daß eine Lösung von v_{500} um etwa 50 Schwingungszahlen stärker absorbiert als eine Lösung von v_{50}. Derartige, meist noch geringere Abweichungen sind überhaupt bei verschiedenen Absorptionsspektren beobachtet, aber bei deren graphischer Darstellung durch Ausgleichung der Kurven korrigiert worden, um die Übersichtlichkeit nicht zu stören.

Der zeitlich verschiedene Verlauf der Eisenchlorid-Reaktion in verschiedenen Medien ist nach den Resultaten der optischen Untersuchung nunmehr mit Sicherheit zu deuten.

Daß die Geschwindigkeit der Eisenchlorid-Reaktion bei sehr tiefen Temperaturen in verschiedenen Alkoholen mit Zunahme ihrer Dielektrizitätskonstante zunimmt, hat bereits H. Stobbe[1]) festgestellt und daraus die Existenz von Keto-Enol-Gleichgewichten — im Gegensatz zu Brühl — gefolgert. Eigentümlicherweise ist aber bisher von

[1]) Ann. d. Chem. **352**, 132.

allen Beobachtern dieser so häufig angestellten Reaktion nicht beachtet worden, daß sie unter gewissen Bedingungen sogar bei gewöhnlicher Temperatur, noch deutlicher bei 0° mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Versetzt man nämlich eine wäßrige Lösung von Acetessigester oder Methyl-acetessigester mit etwas Eisenchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und schüttelt sofort kräftig, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst nur sehr schwach und erreicht das Maximum der bekannten kirschroten Farbe nach fast einer, bei 0° erst nach ca. zwei Minuten, was also anzeigt, daß in dem durch das hydrolysierte Eisenchlorid sofort sauer werdenden Wasser nur sehr geringe Mengen des direkt salzbildenden Enols vorhanden sind. Ebenso langsam geht auch die Farbe nach Zusatz von Salzsäure wieder zurück.

In alkoholischer und ätherischer Lösung tritt das Farbmaximum allerdings bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend momentan auf, was aber deshalb nicht zu verwundern ist, weil in Alkohol bereits über 90 % und in Äther noch mehr Ester enolisiert ist.

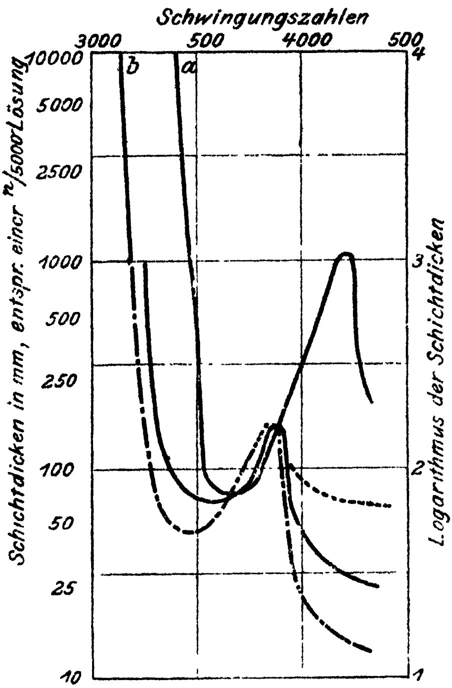
Diese Reaktionen eignen sich übrigens durch die Einfachheit ihrer Versuchsbedingungen zu Vorlesungsversuchen, um Zeitphänomene und speziell die Verschiebung von Gleichgewichten durch Lösungsmittel zu veranschaulichen. Als Parallelversuch ist alsdann zu zeigen, daß erwartungsgemäß die nicht isomerisierbaren Phenole unter allen Bedingungen momentan mit Eisenchlorid reagieren. Allerdings ist hinzuzufügen, daß sich durch Zusatz des Ferrichlorids und durch die bei der Bildung des Ferri-Acetessigesters freiwerdende Salzsäure die Zusammensetzung der Lösung verändert und hierdurch bereits vor der Bildung des Eisensalzes die Lage des Ester-Gleichgewichts verändert werden wird. Somit kann durch die Farbenreaktion allein nicht wie durch die optischen Methoden das Vorhandensein und die Veränderung dieser Gleichgewichte nachgewiesen, sondern nur bestätigt und vor allem anschaulich gemacht werden[1]).

Die von Baly und Desch (l. c.) an Lösungen von Acetessigester in wäßrigem Natron beobachtete, stark selektive und mit der Menge des Alkalis an Intensität zunehmende, charakteristische Absorption zeigt sich auf Tafel VIII genau so in Natriumäthylat-Lösung, ja sogar auch in der allerdings sehr zersetzlichen Lösung von Kaliumäthylat

[1]) Die Beobachtungen von W. Wislicenus über den Wechsel der Intensität der Eisenchlorid-Reaktion des Formyl-phenyl-essigesters mit der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration, sowie die Deutung dieser Phänomene (z. B. Ann. d. Chem. **312**, 36 u. a. O.) stehen in völliger Übereinstimmung mit den hier optisch am Acetessigester nachgewiesenen Veränderungen des Keto-Enol-Gleichgewichtes durch Lösungsmittel und Konzentration.

in absolutem Äther. Die »Isorrhopesis« nimmt bei v_{5000} durch Zusatz von Natriumäthylat zu, um optisch ihr Maximum praktisch bei 8 Molekülen (vielleicht schon etwas vorher) zu erreichen.

Tafel VIII.

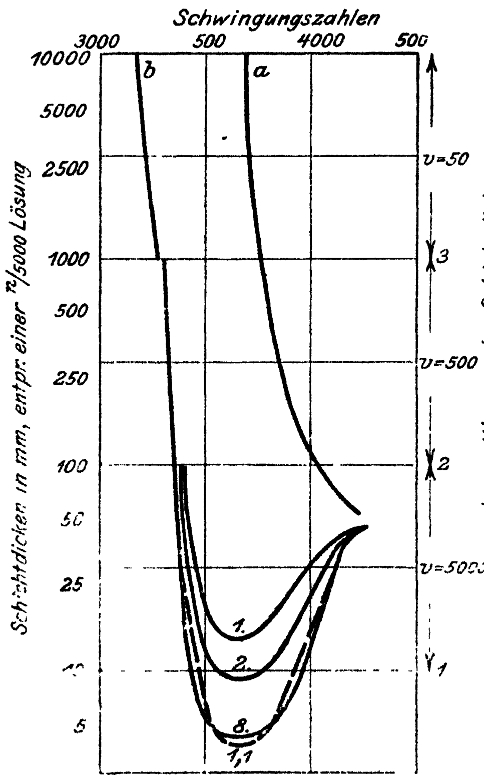


a) Äthoxy-crotonester in Alkohol.
b) Acetessigester in $NaOC_2H_5$
– – – – $v = 50 + 1.1\ NaOC_2H_5$.
——— $v = 5000 + 1.2$ und $8\ NaOC_2H_5$.

Gegen die auf diesem Phänomen begründete Auffassung der »Isorrhopesis« von Baly und Desch lassen sich jedoch schon von vornherein schwere Bedenken geltend machen, namentlich, wenn man ihre sehr allgemein gehaltenen physikalischen Vorstellungen bestimmter und mehr chemisch zu präzisieren versucht. Erstens sind nach vorliegender Untersuchung schon die Lösungen des Acetessigesters in indifferenten Medien Keto-Enol-Gleichgewichte; sie sollten danach ähnlich selektiv absorbieren, wie die Alkalilösungen, was aber niemals beobachtet worden ist. Zweitens ist es chemisch nicht zu erklären, daß die Isorrhopesis gerade durch Salzbildung beziehungsweise durch Alkalimetalle hervorgerufen werden soll, da doch nach gut begründeter Auffassung gerade hierdurch Sauerstoffsalze gebildet werden, also der Enoltypus fixiert wird, während nach Baly und Desch in den Salzen ein Schwingungszustand zwischen Keto- und Enolform vorhanden sein soll. Die eingehende optische Untersuchung dieser Phänomene hat nun zunächst ergeben, daß die Absorption der Alkalilösung bei konstantem Alkaligehalt von der Verdünnung abhängig ist. Dies ist in Tafel VIII bereits dadurch angezeigt, daß die Absorptionskurven gleichmolekularer Schichtdicken von den Konzentrationen v_{50}, v_{500} und v_{5000} nicht zusammenfallen, sondern in dem Sinne von einander abweichen, daß die Lösungen um so schwächer absorbieren, je verdünnter sie sind. Noch deutlicher zeigt sich das dadurch, daß das Maximum der Absorption bei v_{5000} erst durch etwa 8 Moleküle Natriumäthylat, aber bei v_{50}

schon durch 1.1 Molekül erreicht wird (siehe Strichkurve von Fig. VIII). Diese Erscheinungen, die mit der Isorrhopesis-Theorie von Baly und Desch meines Erachtens unvereinbar sind, weisen vielmehr sicher darauf hin, daß dieses optische Phänomen mit dem Grade der Salzbildung, also mit der Hydrolyse bezw. Alkoholyse der optisch durch das Maximum der Absorption festgelegten Salzbildung zusammenhängt. Hydrolyse und Alkoholyse müssen bei der schwach sauren Natur des Acetessigesters mit zunehmender Verdünnung zunehmen und können bei den großen, für die Bestimmung der Absorptionsgrenzen zweckmäßigen bezw. erforderlichen Verdünnungen erst durch einen sehr großen Überschuß von Alkali völlig zurückgedrängt werden. Danach ist also das Absorptionsspektrum von der Hydrolyse abhängig, obgleich dies nach Baly und Desch nicht der Fall sein soll (l. c., S. 495 und 500). Ferner wurde auch die Abhängigkeit des Spektrums von der Hydrolyse dadurch nachgewiesen, daß Methyl- und namentlich Äthyl-acetessigester, die noch schwächer als Acetessigester sind, erst durch einen noch größeren Überschuß von Alkali das Absorptionsmaximum der Salzkurven ergeben (siehe Tafel XI), und endlich auch dadurch, daß ähnlich schwache, aber nicht isomerisierbare Säuren, die also zufolge ihrer Konstitution gar keine Isorrhopesis zeigen können, sich in alkalischer Lösung prinzipiell gleich verhalten.

Tafel IX.



o-Kresol.

a) In Alkohol

b) In Natriumäthylat

+ 1.1 $NaOC_2H_5$; v = 50 u. v = 500.

» ; v = 500.

8 $NaOC_2H_5$.

So wird *o*-Kresol, obgleich dessen Affinitätskonstante ($K = 0.42 \times 10^{-7}$) viel größer als die des Acetessigesters ($K = 2 \times 10^{-11}$) ist[1]), doch nach Tafel IX mit zunehmender Alkalimenge ganz ähnlich wie Acetessigester bis zu einem der totalen Salzbildung entsprechenden Maximum optisch verändert.

Für die Konstitution der Salze des Acetessigesters ergibt sich aus diesen Versuchen zunächst Folgendes:

Da diese Lösungen nach Beseitigung des hydrolytischen Gleichgewichtes, also durch einen entsprechenden Alkaliüberschuß weder durch Lösungsmittel (Wasser, Alkohol), noch durch weiteren, auch noch so starken Alkaliüberschuß optisch verändert werden, so enthält die Alkalilösung kein Gleichgewicht zweier Salze, sondern ein einheitliches Salz. Dies ist deshalb zu betonen, weil danach die auf den bekannten Alkylierungen basierten Ansichten von S. F. Acree[2]), wonach in Alkalilösungen des Acetessigesters und verwandter Pseudosäuren Gleichgewichte von Sauerstoff- und Kohlenstoffsalzen vorhanden sein sollen. sicher für den Acetessigester insofern unrichtig sind, als nachweisbare Mengen des Kohlenstoffsalzes (Ketonsalzes) nicht vorhanden sind. Dies stimmt mit von A. Michael kürzlich entwickelten Anschauungen[3]) überein.

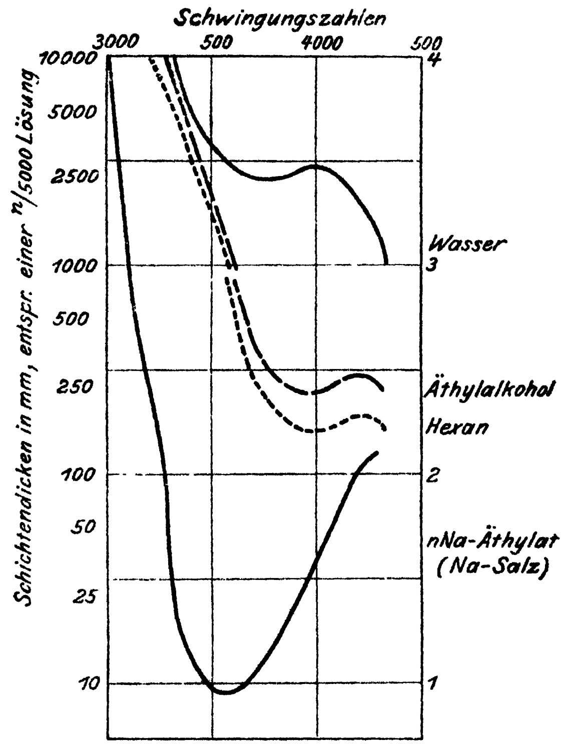
Die Salze aus Acetessigester sind also einheitliche Salze, aber nicht einfache Enolsalze, sondern wegen ihrer großen optischen und auch refraktometrischen Verschiedenheit vom Äthoxy- und Oxy-crotonester konstitutiv veränderte Enolsalze. Ihre Auffassung als Salze des *aci*-Acetessigesters und deren Nebenvalenz-Formel ist im allgemeinen Teil begründet (S. 3052 ff) worden.

Daß im Acetessigester außer dem Keto-Enol-Gleichgewicht untergeordnet noch ein Gleichgewicht zwischen *enol*- und *aci*-Form besteht, wird durch das optische Verhalten der fast völlig (bis zu 99.5 %) enolisierten Hexanlösungen wahrscheinlich gemacht. Wie Tafel V zeigt, absorbieren letztere in derselben Spektralregion, in der das Maximum des selektiven Bandes der *aci*-Salze auftritt, noch stärker, als Äthoxy-crotonester, jedoch erst bei viel größeren Konzentrationen. Da nun zufolge einer mit Hrn. K. Voigt zu publizierenden Arbeit sich das selektiv absorbierende *aci*-Dinitroäthan in geringer Konzentration optisch ganz ähnlich zu erkennen gibt, weist die oben erwähnte optische Anomalie auf das Vorhandensein von etwas selektiv absorbierendem *aci*-Acetessigester in Hexanlösung hin.

[1]) H. Goldschmidt, diese Berichte **33**, 1146 [1900].
[2]) Diese Berichte **41**, 3210 [1908].
[3]) Amer. Chem. Journ. **43**, 322 [1910].

Methyl-acetessigester wird durch Lösungsmittel und Salzbildung nach Tafel X ähnlich verändert, obgleich natürlich die Gleichgewichte des Esters in Lösungsmitteln zufolge der etwas anderen Kurven eine andere Lage haben, als beim Acetessigester. Da Methylacetessigester nach H. Goldschmidt (l. c.) noch viel schwächer ist als Acetessigester, wird das Absorptionsmaximum der vollendeten Salzbildung bei jenem erst durch noch größeren Alkaliüberschuß erreicht.

Tafel X.

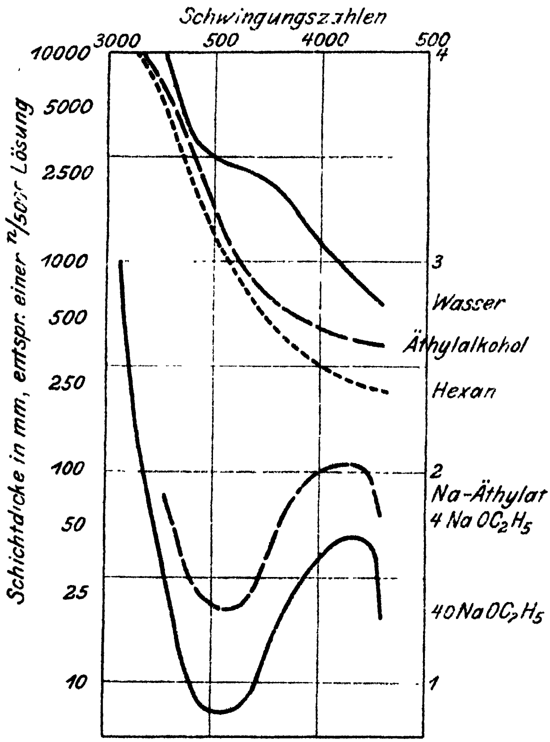


Methyl-acetessigester.

Hervorzuheben ist auch, daß hier die Ungültigkeit von Beers Gesetz bereits in Alkohollösung durch das Nichtzusammentreffen der beiden Kurven für v_{50}- und v_{500}-Normallösungen sehr deutlich zum Ausdruck kommt, daß also Äthyl-acetessigester auch in Alkohol als ein Keto-Enol-Gleichgewicht und nicht, wie Baly und Desch annehmen, als reines Keton vorhanden ist. Merkwürdig ist endlich, daß das im Acetessigester aus unbekannten Gründen fast verdeckte Acetonband beim Methyl-acetessigester in allen Lösungen wieder deutlich auftritt.

Äthyl-acetessigester verhält sich nach Tafel XI analog, wird aber als die schwächste Säure erst durch noch größeren Alkaliüberschuß vollständig in die Salzform verwandelt und zeigt nur noch schwache Andeutungen des Acetonbandes.

Tafel XI.



Äthyl-acetessigester.

Monochlor-acetessigester, der nicht ganz rein erhalten werden konnte[1]), scheint dagegen zufolge seiner viel stärkeren Absorption erheblich mehr Enol, und außerdem sogar zufolge seiner deutlich selektiven Absorption bereits in indifferenten Medien merkliche Mengen

[1]) Auch der wiederholt im Vakuum destillierte und durch das aus Ätherlösung gefällte Ammoniumsalz gereinigte Monochlor-acetessigester färbt sich beim Erwärmen und im Lichte gelb, um beim Erkalten und im Dunkeln langsam wieder farblos zu werden; da diese Veränderungen aber an verschiedenen Präparaten verschieden intensiv und verschieden schnell eintreten, dürften sie wohl durch eine Verunreinigung (vielleicht eines Diacetylderivates) hervorgerufen werden, die sich nicht entfernen ließ.

der *aci*-Form zu enthalten. Seine alkalischen Lösungen zersetzten sich so rasch, daß sie optisch nicht untersucht werden konnten.

Zum Schluß seien die Bedeutung und die Leistungsfähigkeit der beiden optischen Methoden für Konstitutionsbestimmung, sowie deren gegenseitigen Beziehungen noch kurz charakterisiert.

Durch die ältere refraktometrische Methode sind zwar von J. W. Brühl die Grundlagen für die Konstitutionsbestimmung gesättigter und auch ungesättigter organischer Verbindungen geschaffen worden. Ihre Resultate werden aber bei tautomeren oder isomerisierbaren Stoffen, z. T. aus den oben angedeuteten und von G. Rudorf ausführlich entwickelten Gründen[1]) mehr oder minder unsicher, wie sich gerade durch diese Arbeit für den Acetessigester gezeigt hat. Bei noch komplizierteren, namentlich stickstoffhaltigen Verbindungen hat sie bisweilen völlig versagt. Demgegenüber ist ihr in vielen Fällen, namentlich für die Lösung von Tautomerieproblemen die zweite, neuere Methode der Konstitutionsbestimmung durch Lichtabsorption entschieden überlegen. Wie hier am Acetessigester und nach früheren Publikationen, z. B. über Oxy- und Amino-Azokörper und ihre Salze, nachgewiesen worden ist, geben sich gewisse konstitutive Veränderungen (Anlagerungen und Umlagerungen) durch Veränderung der Spektren namentlich im Ultraviolett einfacher, übersichtlicher und exakter zu erkennen, als durch die experimentell und rechnerisch mühevollere refraktometrische Methode, deren Resultate zudem nur für bestimmte, willkürlich herausgegriffene Wellenlängen gültig, also diskontinuierlich sind und selbst als Moldispersionen auf das sichtbare Spektralgebiet beschränkt bleiben[2]). Namentlich das Vorhandensein und die Lage von Lösungsgleichgewichten läßt sich durch die Absorptionsmethode weit einfacher und sicherer als auf irgend einem anderen Wege nachweisen, und zwar durch Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes Derartige Isomeriegleichgewichte organischer Verbindungen geben sich also optisch dadurch zu erkennen, daß gleichmolekulare Schichtdicken von verschiedener Konzentration verschieden absorbieren, also nicht identische Kurven, sondern solche von verschiedener Lage ergeben. Daß analoge Erscheinungen auch bei Elektrolyten analog, also nicht durch Veränderung des Dissoziationsgrades, zu erklären sind, wird auch hier durch die bereits in zahl-

[1]) Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 7, S. 38—122 [1910].

[2]) Es ist daher auch nicht mehr angängig, unter »Konstitutionsbestimmungen« auf spektrochemischem oder optischem Wege ausschließlich Untersuchungen über Molrefraktionen zu verstehen, was Auwers noch kürzlich in zwei derartig betitelten Arbeiten (diese Berichte **43**, 806 und 827) getan hat.

reichen anderen Fällen nachgewiesene optische Identität der Ionen mit dem undissoziierten Stoff erwiesen.

Refraktion und Absorption hängen auch, wenigstens bei organischen Verbindungen, innig mit einander zusammen. Eine Verstärkung (Exaltation) der Molrefraktion entspricht einer Verstärkung der Absorption, und namentlich einem Auftreten selektiver Absorption oder deren Verschiebung nach dem Gebiete längerer Wellen — was nicht nur für den Acetessigester und seine Verwandten, sondern auch für Nitrophenole, Oxybenzaldehyde, Oxyazobenzol u. a. gilt[1]). Derartig ausgesprochene optische Änderungen durch Lösungsmittel und Salzbildung sind also auf chemische Veränderungen zurückzuführen und zwar teils auf wirkliche strukturisomere Umlagerungen durch Hauptvalenzen, teils aber auch auf konstitutive Veränderungen durch Nebenvalenzen.

Die vorliegende Arbeit ist von meinen Privatassistenten Dr. E. Hartmann und Dr. Chr. Hansen ausgeführt worden. Letzterem bin ich durch seine selbständige Mitwirkung auch bei der Entwicklung der leitenden Gesichtspunkte zu besonderem Danke verpflichtet.

479. K. Auwers und G. Peters: Zur Kenntnis mehrfach ungesättigter hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe mit semicyclischen Doppelbindungen.

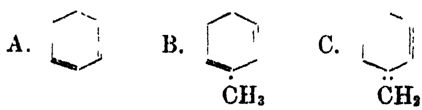
(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

In ihrer kürzlich erschienenen[2]) ausführlichen Untersuchung über das spektrochemische Verhalten von Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen wiesen Auwers und Eisenlohr darauf hin, daß gerade auf dem besonders interessanten Gebiete der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe die optischen Verhältnisse noch wenig geklärt seien und daher hier weitere Arbeit erforderlich sei. In erster Linie galt es, mit möglichster Sicherheit »Normalwerte« für die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion solcher cyclischer Diene zu ermitteln, die ein ungestörtes konjugiertes System enthalten, und weiter, den Einfluß der verschiedenen Arten von Störungen festzustellen. Auch war dabei zu prüfen, ob und welche optische Unterschiede auftreten, wenn sich das eine Mal beide Doppel-

[1]) Hantzsch und Meisenburg, diese Berichte **43**, 95 [1910].
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] **82**, 65 [1910].

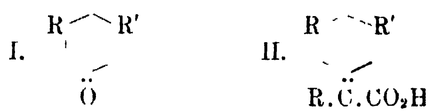
bindungen im Ring befinden, das andere Mal aber eine von ihnen semicyclisch auftritt.

Es handelte sich also um die optische Erforschung der drei Systeme



und ihrer Abkömmlinge.

Um einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu erbringen, beabsichtigten wir, die nach der bekannten Knoevenagel'schen Methode leicht zugänglichen Cyclohexenone (I) in Vertreter jener drei Körpergruppen überzuführen. Über die Chloride hofften wir zu Kohlenwasserstoffen des Typus A zu gelangen; die Grignardsche Synthese sollte Substanzen der Gruppe B liefern; Derivate von der Form C endlich durften nach dem Vorbilde Wallachscher Synthesen bei der Spaltung von Säuren des Schemas II erwartet werden.



Wir begannen mit dem vermutlich leichtesten Teil unserer Aufgabe, nämlich der Darstellung der Körper B. Als Ausgangsmaterial diente zunächst das 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5.

Magnesiumhalogenalkyle verwandelten das Keton leicht und glatt in tertiäre Alkohole. In reinem Zustand isoliert wurde nur das Methylderivat; die homologe Äthyl- und Isopropylverbindung verarbeitete man gleich auf die Kohlenwasserstoffe weiter. Das 1,3,5-Trimethyl-cyclohexen-3-ol-5 ist ein fester Körper vom Schmp. 46° und siedet unter einem Druck von 17 mm unzersetzt bei 87—90°.

Um die zweckmäßigsten Bedingungen für die Abspaltung von Wasser aus diesem Alkohol zu ermitteln, haben wir eine große Anzahl von Versuchen angestellt. Erhitzen mit überschüssigem Magnesiumhalgenalkyl auf dem Wasserbade genügte nicht; dagegen entstand der Kohlenwasserstoff in leidlicher Ausbeute, wenn der Alkohol unter gewöhnlichem Druck auf höhere Temperatur erhitzt wurde. Von wasserentziehenden Mitteln erwiesen sich nur Oxalsäure und Kaliumbisulfat, die auch sonst für diesen Zweck mit Vorliebe benutzt werden, als geeignet. Vergleichende Versuche zeigten jedoch, daß Oxalsäure ein weniger reines Produkt liefert, vermutlich weil die Säure bei höherer Temperatur umlagernd oder polymerisierend auf den sehr empfindlichen Kohlenwasserstoff einwirkt. Weiter wurde es als vorteilhaft erkannt, alle Operationen in einer Atmosphäre von

Wasserstoff vorzunehmen und bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten.

Wir haben daher schließlich diesen Kohlenwasserstoff und seine Homologen regelmäßig in der Weise dargestellt, daß der betreffende Alkohol mit dem doppelten Gewicht Kaliumbisulfat im Vakuum erhitzt und gleichzeitig durch eine Capillare Wasserstoff durch den Apparat geleitet wurde. Die Fraktionierung der Reaktionsprodukte erfolgte nach der Trocknung mit Chlorcalcium gleichfalls im Vakuum und Wasserstoffstrom[1]). Die erste fraktionierte Destillation wurde über Natrium ausgeführt, die folgenden — falls sie überhaupt erforderlich waren — zur Vermeidung unnötiger Verluste meist ohne Natrium.

Der aus dem dreifach methylierten Alkohol gewonnene Kohlenwasserstoff C_9H_{14} siedet unter gewöhnlichem Druck bei ungefähr 151°, unter einem Druck von 37 mm bei etwa 63—64°. Beim Aufbewahren polymerisiert er sich ebenso wie seine Homologen sehr rasch; auch oxydieren sich alle diese Stoffe, namentlich bei höherer Temperatur, schnell an der Luft.

In welcher Weise Dichte und optisches Verhalten von der Darstellungsweise der Präparate abhängt, zeigt die folgende Tabelle, die auf Grund der im experimentellen Teil mitgeteilten Einzelbeobachtungen bearbeitet worden ist[2]).

Es waren dargestellt worden:

Präparat I: durch Erhitzen des Alkohols für sich in Luft auf 130—140°;

Präparat II und III: durch Erhitzen des Alkohols mit Oxalsäure in Wasserstoff und Destillation bei gewöhnlichem Druck;

Präparat IV: desgleichen, jedoch im Vakuum (a—c sind verschiedene Fraktionen);

Präparat V: durch Erhitzen des Alkohols mit Kaliumbisulfat, im übrigen wie bei II und III;

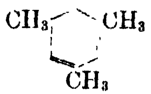
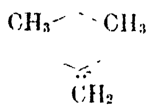
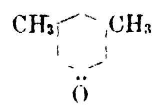
Präparat VI: desgl. mit Kaliumbisulfat im Vakuum und Wasserstoffstrom. Präparat VI war aus 82 g Alkohol gewonnen worden und durfte als besonders rein angesehen werden.

[1]) Bei allen Destillationen wurden Linnemannsche Aufsätze mit 1—3 Platinkörbchen und abgekürzte Thermometer benutzt. Erhitzt wurde stets im Ölbade.

[2]) Über die Berechnung und Bedeutung der Σ-Werte vergl. Auwers und Eisenlohr, diese Berichte **43**, 809 [1910]; Journ. für prakt. Chem. [2] **82**, 70 [1910].

Nr.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für					
				M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I	0.825	1.472	1.476	+1.05	+1.10	+0.42	**+0.86**	**+0.90**	**+0.34=32%**
II	0.823	1.468	1.471	+0.83	+0.87	+0.40	**+0.68**	**+0.71**	**+0.33=35 »**
III	0.821	1.467	1.471	+0.86	+0.90	+0.32	**+0.70**	**+0.74**	**+0.26=24 »**
IV a	0.824	1.470	1.474	+0.95	+1.02	+0.41	**+0.78**	**+0.84**	**+0.34=31 »**
IV b	0.827	1.473	1.477	+1.03	+1.10	+0.45	**+0.84**	**+0.90**	**+0.37=34 »**
IV c	0.824	1.472	1.476	+1.07	+1.14	+0.45	**+0.88**	**+0.93**	**+0.37=34 »**
V	0.828	1.476	1.480	+1.17	+1.23	+0.51	**+0.96**	**+1.01**	**+0.42=39 »**
VI	0.828	1.477	1.481	+1.24	+1.31	+0.53	**+1.02**	**+1.07**	**+0.43=40 »**

Vergleicht man die für die Refraktion und Dispersion des Körpers gefundenen Werte mit den Beobachtungen, die an anderen Cyclohexadienen gemacht worden sind, so drängt sich der Schluß auf, daß die Verbindung nicht, wie erwartet, die Formel I besitzt, sondern daß ihre Konstitution der Formel II entspricht.

I.  II.  III.  IV. 

Wenn auch, wie erwähnt, in bezug auf die optischen Verhältnisse der Cyclohexadiene noch vielfach Unsicherheit herrscht, so kann doch auf Grund der vorliegenden Beobachtungen, namentlich am α-Phellandren, mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß Körper, die nach dem Schema III gebaut sind, nur eine sehr geringe Exaltation der Refraktion und eine mäßige der Dispersion aufweisen werden, die man vorläufig auf $E\Sigma_D = +0.30$ und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 20\%$ schätzen kann[1]).

Dagegen stimmen die gefundenen optischen Werte gut zu der Formel II. Eine derartige Substanz sollte in ihrem optischen Verhalten etwa den Styrolen mit einfach gestörter Konjugation entsprechen, für die folgende »Normalwerte« festgestellt worden sind:

$E\Sigma_\alpha = +0.85 \qquad E\Sigma_D = +1.0 \qquad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 45\%$ [2])

Vergleicht man damit die an den besten Präparaten erhaltenen Werte:

$E\Sigma_\alpha = +1.0 \qquad E\Sigma_D = +1.05 \qquad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 40\%$,

so liegt die Übereinstimmung auf der Hand.

[1]) Vergl. Auwers und Eisenlohr, Journ. für prakt. Chem. [2] **82**, 101 ff. [1910].

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] **82**, 177 [1910].

Nach einer anderen Gesetzmäßigkeit, die sich aus den Untersuchungen von Auwers und Eisenlohr ergibt, sollte eine Verbindung von der Formel II ähnliche Exaltationen aufweisen wie das entsprechende Keton IV. Auch dies stimmt, denn für dieses Keton ergab sich:

$$E\Sigma_\alpha = +0.89 \qquad E\Sigma_D = +0.90 \qquad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 41\,\%$$ [1]

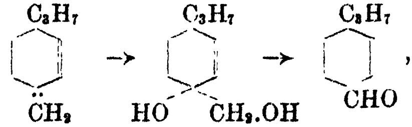
Obwohl nach den Ergebnissen der spektrochemischen Untersuchung kaum noch ein Zweifel über die Natur des Kohlenwasserstoffs bestehen konnte, schien es uns doch wünschenswert, seine Konstitution auch auf chemischem Wege zu bestimmen. Hier war man im wesentlichen auf den oxydativen Abbau angewiesen.

Da bei der Oxydation des Körpers II als Zwischenprodukt das Keton IV entstehen konnte, haben wir zunächst dessen Verhalten gegen Kaliumpermanganat geprüft. Dabei wurde in befriedigender Ausbeute die zu erwartende β-Methyl-γ-acetobuttersäure oder δ-Keto-β-methyl-pentan-carbonsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$, erhalten.

Unsere Hoffnung, dieser Säure bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat wieder zu begegnen, ging nicht in Erfüllung, vermutlich weil das Keton bei dem Prozeß nicht in nennenswerter Menge gebildet, sondern der primär entstehende Erythrit in anderer Weise weiter verändert wurde. Alle Versuche, bei denen der Kohlenwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen so lange mit Permanganat behandelt wurde, bis die rote Farbe bestehen blieb, verliefen gänzlich ergebnislos, denn es gelang in keinem Fall, aus dem Gemisch der Spaltprodukte eine einheitliche Substanz herauszuarbeiten.

Ebenso wenig Glück hatten wir mit Versuchen, ein charakteristisches Produkt der partiellen Oxydation zu fassen.

Da Wallach [2]) und W. Müller [3]) durch vorsichtige Oxydation das β-Phellandren in ein ungesättigtes Glykol und weiter in Tetrahydro-cuminaldehyd verwandeln konnten:



versuchten wir, auch unseren Kohlenwasserstoff in einen Aldehyd überzuführen. Wir erhielten jedoch nur so geringe Mengen einer

[1]) a. a. O., S. 127.

[2]) Ann. d Chem. **340**, 12 [1905].

[3]) Inaug.-Dissert., S. 49 ff., Göttingen 1906.

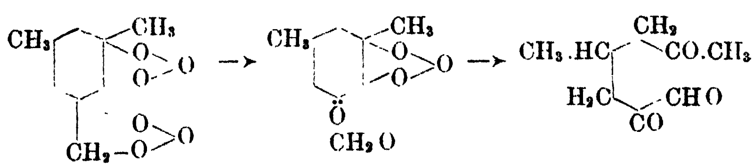
Substanz, in der wir den gewünschten Aldehyd vermuten konnten, daß eine nähere Untersuchung ausgeschlossen war.

Mehrfach entstand bei diesen Versuchen, bei denen 1 Atom-Gew. aktiver Sauerstoff oder noch weniger auf 1 Mol.-Gew. Substanz angewandt wurde, ein gut krystallisierter, gesättigter, neutraler Körper vom Schmp. 96—97°. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_9H_{16}O_3$; er war also jedenfalls ein Oxyd, das aus dem primär entstandenen Erythrit durch Abspaltung von Wasser hervorgegangen war. Für die Aufklärung der Konstitution des Kohlenwasserstoffs hatte die Substanz keinen Wert.

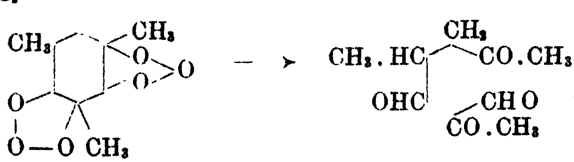
Bei allen Versuchen zur partiellen Oxydation wurden reichliche Mengen Kohlenwasserstoff unverändert zurückgewonnen, ein Beweis dafür, daß ein Teil der Substanz eine weitergehende Oxydation erfahren hatte, und daran scheiterten diese Versuche.

Inzwischen war im hiesigen Institut eine Ozon-Anlage, ähnlich der von Harries[1]) beschriebenen, eingerichtet worden, und wir wandten nun dieses Oxydationsmittel an, das von Harries in so vielen Fällen mit Erfolg benutzt worden ist. Komplikationen, wie bei der Anwendung von Permanganat, erschienen bei der Oxydation mit Ozon ausgeschlossen. Besaß der Kohlenwasserstoff die angenommene Konstitution, so mußten aller Voraussicht nach bei der Spaltung seines Diozonids dieselben Produkte auftreten wie bei der Zersetzung des Keton-ozonids, während eine Verbindung von der Formel I andere Verbindungen liefern mußte:

I.



II.

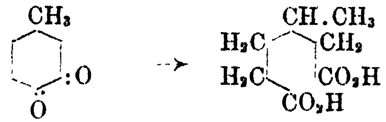


Zunächst wurde das Keton in Eisessig 8 Stunden mit Ozon behandelt. Das nach der Zersetzung des Ozonids erhaltene Reaktionsprodukt war nicht einheitlicher Natur und bestand zum größten Teil aus derselben Methyl-aceto-buttersäure, die bei der Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat erhalten worden war.

---

[1]) Ann. d. Chem. **343**, 341 [1905]. [2]) Ann. d. Chem. **374**, 300 [1910]

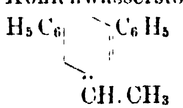
Nach den früheren Studien von **Harries** über den Verlauf der Oxydation ungesättigter Verbindungen durch Ozon mußte das Auftreten einer Säure an Stelle der erwarteten neutralen Produkte überraschen. In jüngster Zeit[2]) hat jedoch **Harries** einen ganz ähnlichen Fall mitgeteilt, denn er fand, daß bei der Zersetzung des Pulegonozonids neben Aceton nicht das 1-Methyl-cyclohexandion-3.4 entsteht, sondern β-Methyl-adipinsäure:



Als darauf der Kohlenwasserstoff in gleicher Weise behandelt wurde, erhielt man ebenfalls ein Gemisch verschiedener Produkte, die zum größten Teil sauren Charakter besaßen. Die Natur einer Säure, die bei 219—221° unter 14 mm Druck siedete, ist noch nicht aufgeklärt worden, dagegen wurde wiederum die mehrfach genannte Methyl-aceto-buttersäure in Form ihres Semicarbazons isoliert und mit Sicherheit identifiziert.

Damit ist auch auf chemischen Wege der Beweis erbracht, daß der fragliche Kohlenwasserstoff das Methenderivat II ist.

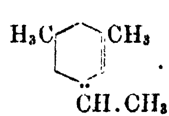
Erwähnt sei noch, daß vor einigen Jahren Kohler[1]) durch Einwirkung von Magnesiumbromäthyl auf Diphenyl-cyclohexenon einen Kohlenwasserstoff erhielt, den er als Äthenderivat von der Formel



erkannte. In diesem Falle konnte der Konstitutionsbeweis durch die Oxydation des Körpers mit Kaliumpermanganat erbracht werden.

In bestem Einklang mit dem Ergebnis der Untersuchung des Methenderivates stehen die optischen Bestimmungen, die an den beiden Homologen ausgeführt wurden.

Äthenderivat.



Siedet unter gewöhnlichem Druck bei etwa 178°.

Es wurden gewonnen:

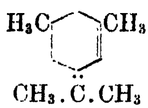
Präparat I (a und b): durch Erhitzen des Alkohols auf 150—160° in Luft und Destillation unter gewöhnlichem Druck;

[1]) Amer. Chem. Journ. **37**, 389 [1907].

Präparat II: durch Zersetzen mit Oxalsäure und Destillation in Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck.

Nach der besten Methode — Erhitzen mit Kaliumbisulfat im Vakuum in einer Wasserstoff-Atmosphäre — sind von dieser Substanz noch keine Präparate dargestellt worden [1]).

Isopropenderivat.



Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck um 196°, unter 36 mm Druck um 101°.

Dargestellt wurden:

Präparat III: durch Zersetzung des Alkohols mit Oxalsäure und Destillation in Luft unter gewöhnlichem Druck;

Präparat IV: desgl.; jedoch in Wasserstoff;

Präparat V: wie IV; jedoch im Vakuum;

Präparat VI: wie V; jedoch mit Kaliumbisulfat.

Nr.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für					
				M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I a	0.835	1.480	1.484	+1.32	+1.39	+0.53	**+0.97**	**+1.02**	**+0.39=37%**
I b	0.837	1.483	1.487	+1.43	+1.50	+0.57	**+1.05**	**+1.10**	**+0.42=40 »**
II	0.833	1.476	1.480	+1.09	+1.14	+0.39	**+0.80**	**+0.84**	**+0.29=27 »**
III	0.841	1.481	1.485	+1.25	+1.31	+0.51	**+0.83**	**+0.87**	**+0.34=33%**
IV	0.844	1.481	1.485	+1.04	+1.09	+0.49	**+0.70**	**+0.73**	**+0.33=32 »**
V	0.859 [2])	1.492	1.495	+1.08	+1.16	+0.67	**+0.72**	**+0.77**	**+0.45=44 »**
VI	0.848	1.492	1.496	+1.80	+1.89	+0.79	**+1.20**	**+1.26**	**+0.53=51 »**

Wie weit unsere Kohlenwasserstoffe **einheitlich** sind, bleibt, wie stets bei derartigen Substanzen, eine offene Frage, die sich mit unseren heutigen Hilfsmitteln nicht streng beantworten läßt. Es ist wahrscheinlich, daß die Wasserabspaltung aus den Alkoholen nicht aus-

[1]) Nachtrag bei der Korrektur: Nach gefälliger brieflicher Mitteilung von Hrn. Klages ist mit unserem Äthenderivat identisch der von diesem Forscher als Dihydro-1-äthylxylol bezeichnete Kohlenwasserstoff, (diese Berichte **40**, 2363 [1907]). Aus den Klagesschen Beobachtungen berechnen sich für sein Präparat die Werthe

$$E\Sigma_\alpha = +\mathbf{1.00} \quad E\Sigma_D = +\mathbf{1.08} \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma = \mathbf{46}\,\%.$$

[2]) Bei den Reinigungsoperationen wurde dieses Präparat einmal stark überhitzt; aus diesem Grunde ist vermutlich die Dichte abnorm hoch gefunden worden.

schließlich in einer Richtung erfolgt, daß daher neben den Körpern mit semicyclischer Doppelbindung auch mehr oder weniger von den Isomeren entsteht, die beide Doppelbindungen im Ring enthalten. Dafür spricht vor allem die Tatsache, daß die rohen Kohlenwasserstoffe stets unscharf siedeten und bei Verarbeitung kleinerer Mengen auch nicht auf einen scharfen Siedepunkt gebracht werden konnten. Am stärksten trat diese Erscheinung bei dem Isopropenderivat hervor. Auch wichen mitunter die Dichten verschiedener Fraktionen eines Präparates stärker von einander ab, als es, unter den Versuchsbedingungen, durch beginnende Polymerisation zu erklären war[1]).

Nach den eingehenden Untersuchungen von Wallach[2]) über die Eigenschaften der Cyclohexene mit semicyclischer und ihrer Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung zeichnen sich die ersteren durch höhere Molrefraktion, höheres spez. Gewicht und meist auch höheren Siedepunkt aus; ferner sind sie bei höherer Temperatur verhältnismäßig beständig, werden aber leicht durch wäßrige Säuren in die Isomeren verwandelt. Damit stehen unsere Beobachtungen an den beschriebenen Cyclohexadienen durchaus im Einklang. Die Präparate mit den höchsten Siedepunkten besaßen nicht nur das höchste spez. Gewicht, sondern auch die stärksten optischen Exaltationen, während die Molrefraktion hätte niedriger sein müssen, wenn die Erhöhung des Siedepunktes und der Dichte eine Folge partieller Polymerisation gewesen wäre. Ferner erwiesen sich derartige Präparate beim Erhitzen für sich oder mit alkalischen Mitteln leidlich beständig; kochte man sie aber mit wäßriger oder noch besser alkoholischer verdünnter Schwefelsäure, so wurden sie in Substanzen mit niedrigerem spez. Gewicht und kleinerem Brechungsvermögen verwandelt. Wahrscheinlich lagen in diesen Produkten die Isomeren mit zwei endocyclischen Doppelbindungen vor; doch müssen hierüber noch weitere Untersuchungen angestellt werden, da bei diesem Umwandlungsprozeß unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen regelmäßig die Substanzen zum größten Teil polymerisiert werden, und die Gewinnung genügend reiner Präparate daher noch nicht gelungen ist.

Aus der Gesamtheit unserer Versuche, von denen wir in dieser Arbeit nur einen Teil anführen können, ergibt sich somit vorläufig Folgendes:

1. Während nach Wallachs Forschungen Alkohole vom Typus (I) durch Wasserabspaltung vorzugsweise in »ringungesättigte« Kohlen-

---

[1]) Unsere Versuche, aus diesen Kohlenwasserstoffen krystallisierte Nitrosite oder Nitrosochloride zu gewinnen, waren bis jetzt erfolglos.

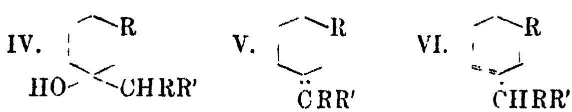
[2]) Ann. d. Chem. **360**, 26 ff. [1908].

wasserstoffe (II) übergehen und die isomeren Verbindungen mit semicyclischer Doppelbindung (III), nur auf Umwegen gewonnen werden

$$\text{I. } (CH_2)_x<{CH_2 \atop CH_2}>C<{OH \atop CHRR'} \quad \text{II. } (CH_2)_x<{CH_2 \atop CH}>C-CHRR'$$

$$\text{III. } (CH_2)_x<{CH_2 \atop CH_2}>C=CRR'$$

können, liefern umgekehrt die von uns untersuchten ungesättigten Alkohole (IV) überwiegend Diene mit semicyclischer Doppelbindung (V), die erst unter dem Einfluß umlagernder — namentlich saurer — Agenzien in die Isomeren von der Form VI überzugehen scheinen:



Bei der Verwendung von Oxalsäure, Ameisensäure und ähnlichen Mitteln zur Wasserabspaltung erhält man daher Gemische, die vermutlich nicht unbeträchtliche Mengen der Verbindungen mit zwei endocyclischen Doppelbindungen enthalten. Dagegen bestehen die mit Hilfe von Kaliumbisulfat unter Einhaltung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln gewonnenen Präparate ganz überwiegend aus den Substanzen vom Schema V, die bei Verarbeitung genügend großer Mengen durch fraktionierte Destillation in annähernd reinem Zustand erhalten werden können.

2. Als Normalwerte für die Exaltation der spezifischen Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen des Typus V kann man bis auf weiteres folgende Werte annehmen:

$E\Sigma_\alpha = +1.0-1.2 \qquad E\Sigma_D = +1.1-1.3 \qquad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 40-50\ \%$.

Da alle bisher untersuchten Präparate noch kleine Mengen der isomeren Kohlenwasserstoffe enthalten haben können, werden für ganz reine Präparate voraussichtlich die oberen Grenzzahlen annähernd zutreffen.

Hervorgehoben sei noch, daß Hr. W. A. Roth die aus der optischen Untersuchung gezogenen Schlüsse auf thermochemischem Wege bestätigen konnte. Denn die von ihm bestimmten Verbrennungswärmen dieser Körper sind wesentlich höher, als man für Cyclohexadiene mit einer rein endocyclischen ungestörten oder gestörten Konjugation erwarten sollte; und zwar sind die Unterschiede von ungefähr demselben Betrage, wie sie Roth bei der direkten Umwandlung von Körpern mit einer semicyclischen Doppelbindung in die isomeren Benzolderivate

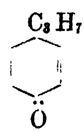
gefunden hat [1]). Hierüber soll im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen demnächst berichtet werden.

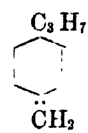
Da nach dem bekannten Gesetz der Reaktionsstufen in der Regel von zwei möglichen Systemen oder Gebilden zunächst das labilere entsteht, so könnte man erwarten, daß allgemein die aus α-ungesättigten cyclischen Ketonen nach Grignard gewonnenen Alkohole primär Diene mit einer semicyclischen Doppelbindung liefern werden, die freilich von recht ungleicher Beständigkeit sein können.

Wie weit dies zutrifft, wird die fortschreitende Erforschung der hydroaromatischen Verbindungen lehren.

Ein besonders interessantes Problem bietet in dieser Hinsicht die Umwandlung des Δ^2-Isopropyl-cyclohexenons (I) durch Magnesiumjodmethyl in einen Kohlenwasserstoff, die von Wallach [2]) durchgeführt worden ist.

Nach den vorstehenden Ausführungen sollte bei dieser Reaktion eine Substanz von der Formel II entstehen, die nach Wallach dem β-Phellandren zukommt. Isoliert wurde jedoch von Wallach die isomere α-Verbindung (III):

I. 

II. 

III. 

.

Wallach gibt indessen selber an, daß dem erhaltenen α-Phellandren Isomere beigemischt gewesen sein können; es ist daher nicht ausgeschlossen, daß man unter anderen Versuchsbedingungen das β-Derivat als Hauptprodukt gewinnen kann.

Eine erneute Untersuchung des β-Phellandrens erscheint auch deswegen erwünscht, weil die bisher erhaltenen Präparate sämtlich optisch normal waren, während ein Körper von der Formel II nach den Ergebnissen der vorstehenden Arbeit unbedingt kräftige optische Exaltationen aufweisen muß.

Experimentelles.

Für den größten Teil der Versuche wurde das 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5 so, wie man es nach der Knoevenagelschen Vorschrift erhält, verwendet. Später stellte es sich heraus, daß, namentlich bei der Einwirkung von Isopropylmagnesiumbromid, die Ausbeuten an tertiärem Alkohol besser sind, wenn man das Keton vor der Ope-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 16, 654 [1910].

[2]) Ann. d. Chem. 359, 283 [1908].

ration durch Destillation im Vakuum besonders reinigt. Sdp_{14}. = 86—87° [1]).

Darstellung der Alkohole. Die Reaktion zwischen Magnesiumjodmethyl (1.05 Mol.-Gew.) und dem Keton (1 Mol.-Gew.) — beide in der etwa 10-fachen Menge Äther gelöst — war sehr lebhaft. Nach dem Zugeben des Ketons wurde noch 5—10 Minuten erwärmt; dann goß man die Flüssigkeit in eine eisgekühlte Salmiaklösung ein, trocknete die ätherische Schicht über Natriumsulfat und destillierte darauf den Äther, zum Schluß unter Durchsaugen von Luft, ab. Beim Abkühlen erstarrte der Alkohol zu einer krystallinischen Masse.

Das 1.3.5-Trimethyl-cyclohexen-3-ol-5 konnte nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden, da es bereits bei der Berührung mit den Dämpfen von Petroläther zerfloß. Ein durch Aufstreichen auf eisgekühlten Ton gereinigtes Präparat schmolz bei 46° und war nach vierwöchigem Aufbewahren über Schwefelsäure noch unverändert. Unter einem Druck von 17 mm ging die Substanz bei 87—90° über; das Destillat blieb flüssig, erstarrte jedoch beim Impfen.

0.1706 g Sbst.: 0.4810 g CO_2, 0.1820 g H_2O.

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.1, H 11.5.
Gef. » 76.9, » 11.9.

I. $d_4^{20.2}$ = 0.9132. — n_α = 1.47053, n_D = 1.47349, n_β = 1.48087, n_γ = 1.48715 bei 19.3°.

II. $d_4^{20.6}$ = 0.9140. — n_α = 1.46995, n_D = 1.47251, n_β = 1.47999, n_γ = 1.48608 bei 21.5° [2]).

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O$	42.28	42.55	—	—	1.18
Gef. I.	42.81	43.04	43.62	44.10	1.29
Gef. II.	42.76	43.00	43.58	44.05	1.29
EM (im Mittel)	+0.51	+0.47	—	—	+0.11 = 9 %
EΣ (» »)	+0.36	+0.34	—	—	+0.08 = 9 %.

Bei der Darstellung des entsprechenden äthylierten Alkohols erwies es sich als zweckmäßig, 2 Mol.-Gew. Magnesiumverbindung auf 1 Mol.-Gew. Keton anzuwenden und das Reaktionsgemisch 1—2 Stunden zu erwärmen. Ebenso wurde bei der Darstellung des Iso-

[1]) Bei der Bestimmung der Siedepunkte befand sich, von vereinzelten Ausnahmen abgesehen, der Faden des Thermometers ganz im Dampf. Dies gilt auch für die Siedepunktsangaben in den beiden folgenden Arbeiten.

[2]) Für die Umrechnung der Werte von Dichten und Brechungsindices auf bestimmte Temperaturen ist stets die Änderung in der Dichte zu 0.0008, im Brechungsindex zu 0.00045 für je 1° angenommen worden; vergl. diese Berichte 42, 2424 [1909].

propylderivates verfahren, nur erwärmte man noch länger, etwa 3 Stunden.

Näher untersucht wurden diese Alkohole, die wir als klare, etwas gelbliche Flüssigkeiten gewannen, nicht.

1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexen-3.

Als das Keton mit der bimolekularen Menge Magnesiumjodmethyl vereinigt und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde bei weiterer Verarbeitung nur der tertiäre Alkohol, kein Kohlenwasserstoff, gewonnen.

Dreistündiges Kochen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid lieferte ein hochsiedendes Produkt.

Kochte man statt dessen den Alkohol mit 98-prozentiger Ameisensäure, so entstand Kohlenwasserstoff, doch war die Ausbeute mäßig und das Verfahren nicht empfehlenswert.

Von den zahlreichen anderen Präparaten, die im Laufe der Arbeit dargestellt wurden, sind folgende näher untersucht worden:

I. 15 g Alkohol wurden 2 Stunden im Ölbad auf 130—140° erhitzt, wobei sich zwei Schichten bildeten. Man nahm das Ganze in Äther auf, trocknete über Chlorcalcium und destillierte darauf. Das Öl ging unter 762 mm von 148—161° über, das meiste bei 150—152.5°. Diese Fraktion kam zur Untersuchung. Ausbeute: etwa 6 g.

II. Ein Gemisch von Alkohol und der $1^1/_2$-fachen Menge Oxalsäure wurde im Wasserstoffstrom im Laufe einer halben Stunde so hoch erhitzt, daß Kohlenwasserstoff überzudestillieren begann, und dann auf dieser Temperatur gehalten. Das Destillat wurde mit Natronlauge geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destilliert. Das meiste siedete bei 150—153° (754 mm) und wurde untersucht. eine kleine Menge bei 153—156°. Zusammen 6 g aus 18 g Alkohol.

III. Bei einem ähnlichen Versuch wurde durch Fraktionierung ein Produkt vom Sdp. 149.8—150.4° (752 mm) gewonnen.

IV. 20 g Alkohol wurden mit Oxalsäure von vornherein im Vakuum erhitzt und der Kohlenwasserstoff in dem gleichzeitig durchgeleiteten Wasserstoffstrom abdestilliert. Aufgefangen wurde bei der Rektifikation der Vorlauf bis 60° (a), die Hauptmenge von 60—66° (36 mm) (b). Zusammen 7 g. Bei einer erneuten Destillation am folgenden Tage ging alles zwischen 58° und 64° (37 mm) über (c).

V. Ein Gemisch von 20 g Alkohol und der doppelten Menge frisch geschmolzenem und fein gepulvertem Kaliumbisulfat wurde in der gleichen Weise verarbeitet. Die Hauptmenge siedete bei 63—66° (38 mm). Ausbeute: 9 g.

VI. Der Versuch wurde mit 82 g Alkohol wiederholt. Bei der ersten Destillation ging das meiste von 61—66° über. Ausbeute: 40 g.

Nr.	d_4^t[1])	$n_\alpha^{t'}$	$n_D^{t'}$	$n_\beta^{t'}$	$n_\gamma^{t'}$
I.	0.8245 (20.7°)	1.47162	1.47555	1.48576	1.49496 (20.8°)
II.	0.8220 (20.6°)	1.46857	1.47231	1.48203	1.49156 (17.9°)
III.	0.8222 (18.7°)	1.46827	1.47192	1.48165	1.49007 (17.7°)
IV. a	0.8233 (20.6°)	1.46975	1.47379	1.48371	1.49282 (20.5°)
IV. b	0.8267 (20.5°)	1.47299	1.47712	1.48753	1.49680 (20.4°)
IV. c	0.8238 (20.3°)	1.47221	1.47623	1.48663	1.49583 (19.2°)
V.	0.8282 (20.0°)	1.47614	1.48025	1.49120	1.50086 (19.4°)
VI.	0.8280 (20.1°)	1.47653	1.48074	1.49168	1.50153 (20.2°)

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{14}	40.40	40.64	—	—	1.32
Gef. I.	41.45	41.74	42.51	43.19	1.74
Gef. II.	41.23	41.51	42.24	42.95	1.72
Gef. III.	41.26	41.54	42.27	42.90	1.64
Gef. IV. a	41.35	41.66	42.40	43.08	1.73
Gef. IV. b	41.43	41.74	42.51	43.20	1.77
Gef. IV. c	41.47	41.78	42.55	43.24	1.77
Gef. V.	41.57	41.87	42.69	43.40	1.83
Gef. VI.	41.64	41.95	42.76	43.49	1.85

Analysiert wurde ein Präparat vom Sdp. 61—66° (37 mm)[2]).

0.1484 g Sbst.: 0.4815 g CO_2, 0.1575 g H_2O.

C_9H_{14}. Ber. C 88.5, H 11.5.
Gef. » 88.5, » 11.9.

1.3-Dimethyl-5-äthen-cyclohexen-3.

Zur Untersuchung gelangten folgende Präparate:

I. Der zugehörige Alkohol wurde allmählich auf 150—160° erhitzt, worauf der Kohlenwasserstoff langsam überdestillierte. Bei der Rektifikation unter 760 mm Druck wurde eine Fraktion von 174—177.5° (a), eine zweite von 177.5—179° (b) aufgefangen. Die Ausbeute war sehr mäßig.

II. Der Alkohol wurde mit Oxalsäure im Wasserstoffstrom erhitzt. Erhalten wurden aus 14 g Keton gegen 6 g Kohlenwasserstoff; davon ging die Hauptmenge bei 175—178° (753 mm) über.

Nr.	d_4^t	$n_\alpha^{t'}$	$n_D^{t'}$	$n_\beta^{t'}$	$n_\gamma^{t'}$
I. a	0.8338 (21.2°)	1.47975	1.48385	1.49430	1.50374 (19.8°)
I. b	0.8360 (21.3°)	1.48255	1.48675	1.49748	1.50720 (19.9°)
II.	0.8332 (20.0°)	1.47701	1.48092	1.49070	1.49930 (17.7°)

[1]) Alle Dichtebestimmungen in dieser und den beiden folgenden Arbeiten sind auf den luftleeren Raum bezogen.

[2]) Nur Präparate von diesem Kohlenwasserstoff und seinen Homologen, die vor der Verbrennung frisch im Wasserstoff destilliert worden waren, lieferten stimmende Werte; bei anderen wurde stets zu wenig Kohlenstoff gefunden.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}$		44.97	45.24	—	—	1.43
Gef.	I. a	46.29	46.63	47.48	48.25	1.96
	I. b	46.40	46.74	47.61	48.40	2.00
	II.	46.06	46.38	47.18	47.88	1.82

0.1526 g Sbst.: 0.4938 g CO_2, 0.1692 g H_2O.
$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.2, H 11.8.
Gef. » 88.2, » 12.4.

1.3-Dimethyl-5-isopropen-cyclohexen-3.

Über Darstellung und Eigenschaften der optisch untersuchten Präparate sei Folgendes angegeben:

I. Der tertiäre Alkohol, der aus 50 g Keton erhalten worden war, wurde mit dem doppelten Gewicht gewöhnlicher Oxalsäure erhitzt und der überdestillierte Kohlenwasserstoff zweimal unter gewöhnlichem Druck rektifiziert. Bei der zweiten Destillation ging unter 760 mm Druck das meiste bei 191–196° über. Die Ausbeute war infolge eines Unglücksfalles schlecht.

II. Wurde nach demselben Verfahren aus 14 g Keton im Wasserstoffstrom dargestellt. Das meiste ging inkonstant zwischen 190° und 198° über. Die Ausbeute war schlecht.

III. Ebenso dargestellt, jedoch wurden alle Operationen unter vermindertem Druck ausgeführt. Die Destillation über Natrium verlief infolge Überhitzung unregelmäßig. Nach mehrfacher Rektifikation wurde schließlich in geringer Ausbeute ein Produkt vom Sdp. 106—109° (46 mm) erhalten.

IV. Wie III, jedoch unter Anwendung von Kaliumbisulfat hergestellt. Bei der wiederholten Destillation über Natrium ging wieder viel Substanz verloren, da Natrium auch auf den reinen Kohlenwasserstoff, namentlich bei höherer Temperatur, einzuwirken scheint. Man darf daher diese Verbindung nur über ganz kleinen Mengen Natrium destillieren. Das schließlich erhaltene Produkt siedete unter 36 mm Druck bei 99—103°. Die Ausbeute war nur mäßig, jedoch erheblich besser als nach den anderen Methoden.

Nr.	d_4^t		$n_\alpha^{t'}$	$n_D^{t'}$	$n_\beta^{t'}$	$n_\gamma^{t'}$	
I.	0.8395	(21.4°)	1.48119	1.48521	1.49516	1.50412	(19.1°)
II.	0.8448	(19.0°)	1.48168	1.48559	1.49564	1.50450	(18.0°)
III.	0.8561[1]	(23.6°)	1.48938	1.49367	1.50466	1.51473	(23.2°)
IV.	0.8465	(22.4°)	1.49072	1.49519	1.50674	1.51716	(22.5°)

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}$		49.54	49.84	—	—	1.54
Gef.	I.	50.79	51.15	52.04	52.84	2.05
	II.	50.58	50.93	51.82	52.61	2.03
	III.	50.62	51.00	51.96	52.83	2.21
	IV.	51.34	51.73	52.75	53.67	2.33

[1]) Vergl. Anm. 2, S. 3089.

0.1610 g Sbst.: 0.5157 g CO_2, 0.1799 g H_2O.

$C_{11}H_{18}$. Ber. C 87.9, H 12.1.

Gef. » 87.4, » 12.5.

Oxydation des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-ons-5.

a) Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zu einer Emulsion von 12.4 g Keton in einer Lösung von 20 g Pottasche in 300 g Wasser, die durch Zugabe von Eisstücken gekühlt wurde, ließ man an der Turbine allmählich eine Lösung von 43.2 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser fließen. Die Entfärbung ging rasch vor sich, bis die 3 Atom-Gew. Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat hinzugefügt war; dann verschwand die rote Farbe kaum mehr, und der Versuch wurde daher unterbrochen. Man kochte auf, filtrierte vom Braunstein ab, zog das Filtrat ein paar Male mit Äther aus und dampfte es dann auf ein kleines Volumen ein. Da sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure nichts ausschied, wurde die Flüssigkeit 14-mal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen hinterblieben etwa 5 ccm einer öligen Säure, die bei längerem Stehen mit Semicarbazid in alkoholisch-wäßriger Lösung reichliche Mengen eines Semicarbazons lieferte.

Der Schmelzpunkt des Rohprodukts lag bei 168—169°; nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz die Substanz, langsam erhitzt, bei 170—171°, rasch erhitzt bei 174°.

0.1469 g Sbst.: 26.7 ccm N (15°, 760 mm).

$C_8H_{15}O_3N_3$. Ber. N 20.9. Gef. N 21.1.

Durch Erwärmen mit 30-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wurde das Semicarbazon gespalten. Die freie β-Methyl-γ-aceto-buttersäure blieb flüssig und siedete unter 12 mm Druck bei 140—142°. Dieser Befund stimmt genügend überein mit den Angaben v. Schillings und Vorländers[1]), die an einem aus Methylhydroresorcylsäureester dargestellten Präparat $Sdp._{15} = 141°$ beobachteten. Dagegen fanden Knoevenagel und Brunswig[2]) an einem Präparat, das sie aus dem Diäthylester der δ-Keto-β-methylpentan-α,α-dicarbonsäure gewonnen hatten, den wesentlich höheren Wert $Sp_{11}. = 153—154°$.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure haben wir noch deren optische Konstanten bestimmt und ihr Silbersalz analysiert.

$d_4^{18.7} = 1.0614$. — $n_\alpha = 1.44383$, $n_D = 1.44611$, $n_\beta = 1.45203$, $n_\gamma = 1.45684$ bei 18.2°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O_3$	35.95	36.21	—	—	0.90
Gef.	36.04	36.20	36.61	36.95	0.91

0.3891 g Sbst.: 0.1462 g Ag.

$C_7H_{11}O_3Ag$. Ber. Ag 43.0. Gef. Ag 43.1.

[1]) Ann. d. Chem. **308**, 188 [1899]. [2]) Diese Berichte **35**, 2182 [1902].

b) Oxydation mit Ozon.

Durch eine Lösung von 10 g Dimethyl-cyclohexenon in 20 g Eisessig wurde unter Eiskühlung 8 Stunden ein Strom etwa 7-proz. Ozons hindurchgeleitet. Schon nach kurzer Zeit begann sich die Flüssigkeit gelb zu färben und war zum Schluß in ein intensiv gelbes Öl verwandelt. Nachdem durch allmähliches Erwärmen und schließliches Kochen das entstandene Ozonid zerstört worden war, wurde der Eisessig unter vermindertem Druck abdestilliert und darauf der ölige Rückstand im Vakuum rektifiziert. Unter einem Druck von 14 mm gingen zwischen 143° und 150° etwa 5 ccm eines gelben Öles über, das saure Eigenschaften besaß und das oben erwähnte Semicarbazon vom Schmp. 174° lieferte. Die Ausbeute an Semicarbazon der Methyl-aceto-buttersäure war bei diesem Versuch weniger gut als bei der Oxydation des Ketons mit Permanganat.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs C_9H_{14}.

a) Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Zu einer Suspension des Kohlenwasserstoffs in Wasser ließ man unter Eiskühlung und Turbinieren so viel einer 1-proz. Permanganatlösung fließen, als 1 Atom-Gew. aktiven Sauerstoffs entsprach, blies Wasserdampf durch, engte darauf das alkalische Filtrat ein und schüttelte es dann mehrfach mit Chloroform durch[1]). Nach dem völligen Verjagen des Chloroforms hinterblieben Krystalle, die durch ölige Beimengungen braun gefärbt waren. Man strich das Produkt auf Ton und krystallisierte es aus niedrig siedendem Petroläther um.

Weiße, blättrige Krystalle vom Schmp. 96—97°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Mitteln, auch in Wasser. Entfärbt nicht soda-alkalische Permanganatlösung.

Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Formel $C_9H_{16}O_3$.

0.0668 g Sbst.: 0.1547 g CO_2, 0.0586 g H_2O.

$C_9H_{16}O_3$. Ber. C 62.8, H 9.3.
Gef. » 63.2, » 9.8.

Neben diesem indifferenten Produkt war ein Gemisch ungesättigter und gesättigter Säuren entstanden.

Bei einem ähnlichen Versuch, bei dem für die Oxydation nur $^3/_4$ Atom-Gew. Sauerstoff verwendet wurden, säuerte man das Reaktionsgemisch kräftig mit Schwefelsäure an und blies Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Die ersten 100 ccm des Destillats gaben mit Semicarbazid eine Fällung, später wurde kein Niederschlag mehr erhalten. Jenes Semicarbazon schmolz in rohem Zustand bei 180—181°; seine Menge — aus 12.5 g Kohlenwasserstoff — betrug nur etwa 0.1 g.

[1]) Dieser Versuch wurde im wesentlichen nach den Angaben von W. Müller (Inaug.-Diss., Göttingen 1906) über die Oxydation des β-Phellandrens durchgeführt.

Die zahlreichen Versuche, den Kohlenwasserstoff durch kräftigere Oxydation abzubauen, können hier übergangen werden, da sie zu keinen brauchbaren Ergebnissen geführt haben.

b) Oxydation mit Ozon.

15 g Kohlenwasserstoff wurden in der gleichen Weise wie das Dimethylcyclohexenon 12 Stunden mit Ozon behandelt; auch die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts war die gleiche. Bei der fraktionierten Destillation ging das meiste (6 ccm) unter einem Druck von 17 mm von 143–178° über, je 1 ccm bei höherer und bei niedrigerer Temperatur. Da sich das gelb gefärbte Öl als ein Gemisch von sauren und indifferenten Produkten erwies, schüttelte man alles zusammen in ätherischer Lösung mit Soda durch. Ungefähr 2 ccm indifferentes Öl wurden auf diese Weise isoliert, die zwischen 140–160° (14 mm) übergingen. Ebenso unscharf siedete die aus der alkalischen Flüssigkeit zurückgewonnene Säure; nur ein kleiner Teil destillierte ziemlich konstant bei 219—221° (14 mm).

Es blieb daher nichts weiter übrig, als das Säuregemisch mit Semicarbazid zu behandeln. Dabei entstand in verhältnismäßig reichlicher Menge das bekannte Semicarbazon der β-Methyl-γ-aceto-buttersäure, das durch seinen Schmp. 174° und direkten Vergleich mit den früher gewonnenen Präparaten identifiziert wurde.

Überführung des Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} in Mesitylen.

Zu 6 g Kohlenwasserstoff in alkoholisch-ätherischer Lösung ließ man unter Eiskühlung 1 Mol.-Gew. Brom tropfen. Weiteres Brom wurde nicht aufgenommen. Man goß nun die Lösung in überschüssige alkoholische Kalilauge, kochte einige Zeit unter Rückfluß und trieb darauf das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf ab. Aus dem Destillat wurde ein Öl isoliert, das schließlich zum größten Teil bei 163° überging, der Rest infolge Überhitzung des Gefäßes etwas höher. Die Menge betrug 1.5 g.

Daß der Körper ein aromatischer Kohlenwasserstoff war, ging aus seinen optischen Konstanten hervor.

$d_4^{21.0} = 0.8643$. — $n_\alpha = 1.48832$, $n_D = 1.49271$, $n_\beta = 1.50341$, $n_\gamma = 1.51292$ bei 20.6°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{12}\overline{|}_3$	40.03	40.24	—	—	1.47
Gef.	40.06	40.36	41.11	41.76	1.70

Siedepunkt und spez. Gewicht stimmten für Mesitylen. Als diese Verbindung wurde die Substanz auch durch Umwandlung in das charakteristische Trinitroderivat des Mesitylens erwiesen. Den Schmelz-

punkt unseres Präparats fanden wir allerdings nicht bei 230—232°, wie angegeben, sondern bei 225°, doch schmolz ein Vergleichspräparat aus reinem Mesitylen auch nicht höher.

Greifswald, Chemisches Institut.

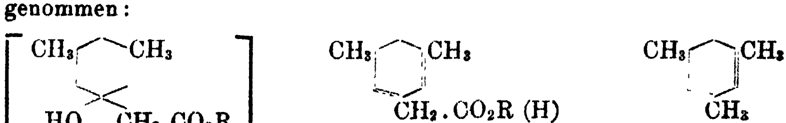
480. K. Auwers und G. Peters: Über mehrfach ungesättigte hydroaromatische Säuren mit einer semicyclischen Doppelbindung und deren Umwandlungsprodukte.

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Die Ergebnisse der in der vorhergehenden Mitteilung besprochenen Versuche werden bestätigt und erweitert durch Beobachtungen, die wir an den Kondensationsprodukten von Brom-fettsäureestern mit Cyclohexenonen gemacht haben.

Schon Wallach[1]) und seine Schüler haben sich mit diesen Verbindungen beschäftigt. Da es Wallach bei dieser Arbeit in erster Linie darauf ankam zu prüfen, in welchem Umfange sich die Reformatzky-Saytzeffsche Methode zur Darstellung von Oxysäuren und ungesättigten Säuren bei hydroaromatischen Ketonen anwenden lasse, stellte er keine eingehendere Untersuchung über die Natur der gewonnenen Produkte an, sondern begnügte sich damit, ihnen diejenigen Formeln zu erteilen, die nach dem damaligen Stande unserer Kenntnisse — vor der genaueren Erforschung der Methenderivate — als die wahrscheinlichsten erschienen. So glaubte Wallach annehmen zu dürfen, daß die aus den Knoevenagelschen Ketonen primär zu erwartenden Oxycarbonsäureester, deren Isolierung damals nicht gelang, sogleich unter Wasserabspaltung in die Ester zweifach ungesättigter Säuren übergehen, die beide Doppelbindungen im Kern enthalten sollten. Aus den freien Säuren sollten dann durch Erhitzen im Rohr auf hohe Temperatur die entsprechenden Cyclohexadiene entstehen.

Beispielsweise wurden für die Produkte aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5 und Brom-essigsäureester folgende Formeln angenommen:



I. II. III.

---

[1]) Ann. d. Chem. **323**, 135 [1902].

In Wirklichkeit liegen die Dinge anders.

Zunächst ist es möglich, wenigstens manche jener Oxycarbonsäureester darzustellen. So ist es uns gelungen, den 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-ol-5-essigsäureäthylester-5 (I) in reinem Zustande zu gewinnen, wie durch Analyse und optische Untersuchung bewiesen wurde. Allerdings ist dies nur mit Hülfe einer guten Pumpe möglich, denn bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wird bereits aus einem Teil des Esters Wasser abgespalten. Unter einem Druck von 2.5 mm siedet dagegen der Ester konstant und unzersetzt bei 110°.

Aus den Kondensationsprodukten des Brom-propionsäureesters und des Brom-isobuttersäureesters mit dem Keton gelang uns jedoch die Darstellung der reinen Oxyester nicht mehr; wie denn überhaupt die Reaktion mit diesen Estern entsprechend Wallachs Erfahrungen viel weniger einfach verläuft.

Eine glatte Verseifung des erwähnten Oxycarbonsäureesters zur Säure hat sich nicht durchführen lassen, denn einerseits zerfiel bei den Verseifungsversuchen in der Regel ein großer Teil des Esters in Keton und Essigsäureester, andererseits begann die daneben entstandene hydroaromatische Oxysäure sofort Wasser abzuspalten, so daß im günstigsten Fall ein Gemisch von ungesättigter Säure und Oxysäure erhalten wurde.

Um dem Ester der Oxysäure Wasser zu entziehen, kann man verschiedene Mittel benutzen. Starke Ameisensäure wirkt bereits in der Kälte in gewünschter Weise ein, während beim Kochen mit Ameisensäure reichliche Mengen von Dimethyl-cyclohexenon gebildet werden. Kaltes Essigsäureanhydrid greift den Oxyester nicht merklich an, kochendes verwandelt ihn dagegen in den Ester der zweifach ungesättigten Säure, doch ist die Ausbeute schlecht. Phosphorpentoxyd wirkt verschmierend. Am zweckmäßigsten wendet man, wie bei der Darstellung der Cyclohexadiene, Kaliumbisulfat als wasserentziehendes Mittel an.

Bei allen Versuchen erhielten wir, unabhängig von der Arbeitsweise, den gleichen zweifach ungesättigten Ester: ein farbloses Öl, dessen Siedepunkt unter verschiedenen Drucken wie folgt beobachtet wurde.

$$Sdp_{5.5.} = 111-113^{\circ};\ Sdp_{11.} = 130-132^{\circ};\ Sdp_{13.} = 139^{\circ};\ Sdp_{15.} = 145-147^{\circ}.$$

Im Gegensatz zu den meisten mehrfach ungesättigten hydroaromatischen Substanzen ist die Verbindung sehr haltbar und beständig; beispielsweise waren die physikalischen Konstanten eines Präparates, das 4 Wochen gestanden hatte, unverändert; ebenso zeigte ein Präparat,

das 19 Stunden mit verdünnter, alkoholischer Schwefelsäure gekocht worden war, im wesentlichen noch die gleichen Eigenschaften.

Um die Konstitution der Verbindung zu ermitteln, haben wir in erster Linie ihr Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bestimmt.

Folgende Präparate wurden untersucht, die zum Teil aus reinem, zum Teil aus rohem Oxyester dargestellt worden waren.

I. Durch Ameisensäure in der Kälte dargestellt.

II und III. Durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat dargestellt.

IV. Präparat III nach vierwöchigem Stehen.

V. Ein mit Bisulfat hergestelltes Präparat war 19 Stunden mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht worden.

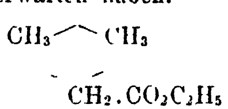
VI. Aus der zugehörigen reinen Säure durch Alkohol und Schwefelsäure regeneriert.

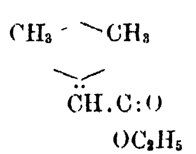
Nr.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für					
				M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I	0.979	1.511	1.517	+3.48	+3.63	+1.97	**+1.79**	**+1.87**	**+1.02 = 118%**
II	0.978	1.513	1.519	+3.75	+3.91	+2.05	**+1.93**	**+2.02**	**+1.06 = 123 »**
III	0.977	1.512	1.518	+3.68	+3.84	+2.00	**+1.90**	**+1.98**	**+1.03 = 120 »**
IV	0.978	1.511	1.517	+3.60	+3.75	+1.99	**+1.86**	**+1.93**	**+1.03 = 119 »**
V	0.971	1.510	1.516	+3.85	+4.00	+1.94	**+1.98**	**+2.06**	**+1.00 = 116 »**
VI	0.971	1.513	1.519	+4.17	+4.36	+1.95	**+2.15**	**+2.25**	**+1.01 = 117 »**

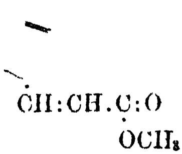
Die gefundenen Zahlen lassen nicht den geringsten Zweifel an der Struktur des Esters. Würde ihm Formel I zukommen, die eine einfache Konjugation im Ring mit einer zentralen und einer seitlichen Störung enthält, so dürfte sein Brechungs- und Zerstreuungsvermögen nur sehr mäßig erhöht sein. Man würde nach Analogien höchstens

$$E\Sigma_D = +0.4—0.5 \quad \text{und} \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 20\,\%$$

zu erwarten haben.

I. 

II. 

III. 

Liegt dagegen in dem Ester die Verbindung II vor mit einem fortlaufenden System von drei konjugierten Doppelbindungen, so sollte er eine sehr starke Exaltation der Refraktion und Dispersion aufweisen, die zahlenmäßig etwa den Werten entsprechen müßte, die man bei den ähnlich gebauten Estern der Zimtsäure (III) gefunden hat. Nun berechnet sich aus den Brühlschen[1]) Beobachtungen für Zimtsäureäthylester

$$E\Sigma_D = +1.90 \quad \text{und} \quad E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 103\,\%.$$

[1]) Ann. d. Chem. **235**, 19 [1886].

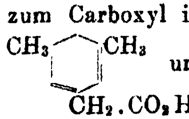
Wie man sieht, ist die Übereinstimmung vortrefflich, zumal wenn man bedenkt, daß vielleicht die semicyclische Doppelbindung unseres Esters, wie in anderen Fällen, die optischen Exaltationen noch etwas steigert.

Der Ester enthält also in seinem Molekül eine semicyclische Doppelbindung und ist als 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-methen-carbonsäureäthylester-5 zu bezeichnen.

Demgemäß ist auch der zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoff, den Wallach und Böttcher[1]) durch Erhitzen der freien Säure — Schmp. 153—154° (Wallach und Böttcher: 150—152°) — auf höhere Temperatur im Rohr erhielten, nicht das 1.3.5-Trimethyl-cyclohexadien-3.5, sondern das isomere 1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexen-3, das wir in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben haben. Die Identität beider Produkte ergibt sich aus den im experimentellen Teil folgenden Angaben.

Der Nutzen, den die spektrochemische Methode bei Konstitutionsfragen zu leisten vermag, tritt bei dem besprochenen Ester und verwandten Verbindungen noch augenfälliger zu Tage, als bei den Kohlenwasserstoffen der vorhergehenden Arbeit; denn einmal haben die optischen Werte in diesem Falle wegen der Höhe der Exaltationen noch größere Beweiskraft, zweitens aber ist die Feststellung der Konstitution des Esters und der Säure auf chemischem Wege vielleicht noch schwieriger als bei jenen Kohlenwasserstoffen. Bisher ist es uns wenigstens nicht geglückt, diese Aufgabe befriedigend zu lösen, denn es entstanden beispielsweise bei allen Oxydationsversuchen komplizierte Gemische, deren Trennung höchstens bei Verarbeitung großer Quantitäten Ester möglich gewesen wäre. Wir haben daher angesichts der unzweideutigen Ergebnisse der optischen Untersuchung diese Versuche vorläufig abgebrochen, doch soll die Einwirkung von Ozon auf derartige Verbindungen gelegentlich noch näher geprüft werden.

Als chemisches Argument zu Gunsten der neuen Formel für die Säure könnte man vielleicht ihr Verhalten gegen reduzierende Mittel anführen. Schon in der Kälte nimmt nämlich die Substanz bei der Behandlung mit Natriumamalgam leicht und glatt zwei Atome Wasserstoff auf und liefert eine einfach ungesättigte Säure $C_9H_{16}O_2$. Von einer hydroaromatischen Säure mit einer Doppelbindung in α-Stellung zum Carboxyl ist dieses Verhalten zu erwarten, während eine Säure



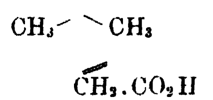
unter den gleichen Bedingungen vermutlich weniger leicht reduziert werden würde.

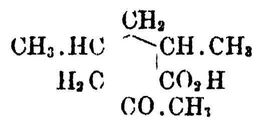
[1]) Ann. d. Chem. 323, 144 [1902].

Das Argument ist jedoch nicht sicher, da neuere Beobachtungen (vergl. die folgende Mitteilung) gelehrt haben, daß unter Umständen auch ein endocyclisches konjugiertes System .CH:CH.CH:CH. leichter Wasserstoff anlagert, als man früher angenommen hat. Nur der Versuch könnte daher über die Reduzierbarkeit einer Säure von jener Formel entscheiden.

Auch kann man aus der Konstitution der hydrierten Säure keinen Rückschluß auf die Struktur der Stammsubstanz ziehen, da beide isomere zweifach ungesättigte Säuren aller Voraussicht nach dasselbe Reduktionsprodukt I liefern werden.

Daß tatsächlich der Verbindung diese Formel zukommt, machte ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat wahrscheinlich, denn es entstand dabei eine einbasische Säure $C_9H_{16}O_3$, die vermutlich der Formel II entspricht.

I. 

II. 

Dieser Versuch muß allerdings noch mit größeren Mengen von Substanz wiederholt werden.

Die 1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-essigsäure-5 ist ein farbloses Öl, das unter einem Druck von 22 mm bei 162—163° siedete.

Lagert man an die Säure vom Schmp. 153—154° ein Molekül Brom an und trägt das entstandene Produkt in Sodalösung ein, so entsteht in guter Ausbeute die bereits bekannte *sym.* Xylyl-essigsäure oder 1.3-Dimethyl-phenyl-essigsäure-5. Diese Reaktion entspricht der Umwandlung des Dimethyl-methen-cyclohexens in Mesitylen (vergl. die vorhergehende Abhandlung, S. 3093). Beide Prozesse beweisen von neuem, mit welcher Leichtigkeit sich hydroaromatische Substanzen mit drei Doppelbindungen in die isomeren Benzolderivate umlagern.

Einige Versuche über die höheren Bromierungsprodukte der Säure und ihres Esters sind noch nicht zu Ende geführt worden.

Nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen verläuft somit die Wasserabspaltung bei den Cyclohexenol-fettsäureestern mit benachbarter Doppelbindung in derselben Weise wie bei den entsprechenden Cyclohexenolen, indem in beiden Fällen primär überwiegend Verbindungen mit einer endocyclisch-semicyclischen Konjugation gebildet werden. Dieses Verhalten der Säurederivate steht ebenfalls in einem gewissen Gegensatz zu dem der gesättigten cyclischen Oxycarbonsäuren und ihrer Ester, denn bei diesen Substanzen entstehen nach den Forschungen von Wallach je nach der Wahl des Ausgangsmaterials

und des wasserabspaltenden Mittels bald endocyclische, bald semicyclische Doppelbindungen.

Ob nicht auch bei den von uns untersuchten Estern untergeordnet die Isomeren mit endocyclischer Konjugation entstehen, ist eine Frage, die noch geprüft werden muß. Die Säure (153—154°) wird bei der Verseifung des zunächst entstandenen Esters nicht in quantitativer Ausbeute gewonnen; vielmehr bleibt beim Umkrystallisieren der Säure schließlich eine gewisse Menge eines Sirups zurück, in dem vielleicht eine isomere Säure enthalten sein könnte. Doch könnte diese Beimengung auch aus Xylyl-essigsäure bestehen, die sich durch Oxydation eines Teils der hydroaromatischen Säure gebildet haben könnte. Beispielsweise wurden kleine Mengen dieser Säure erhalten, als der ungesättigte Oxycarbonsäureester mit Ameisensäure gekocht worden war.

Auf jeden Fall können aber Beimengungen in dem aus Dimethylcyclohexenon und Bromessigester gewonnenen zweifach ungesättigten Ester nur in sehr geringer Menge enthalten sein, da Dichte und Brechungsindices des ursprünglichen Produkts nur wenig von den Konstanten des sicher einheitlichen Präparats abweichen, das aus reiner Säure (153—154°) dargestellt worden war.

Anders steht es mit dem Kondensationsprodukt von Dimethyl-cyclohexenon mit α-Brom-propionsäureester. Schon der Siedepunkt dieses Produkts war wenig scharf, und bei seiner Verseifung entstand ein schwer zu trennendes Gemisch verschiedener Säuren, aus dem schließlich zwei Verbindungen isoliert wurden, die sich in ihren Eigenschaften ähnlich waren und bei 97° und 123° schmolzen. In welchem Verhältnis diese Substanzen zu einander stehen, ist noch nicht festgestellt worden. Es soll daher über diese homologen Säuren und Ester erst später berichtet werden.

Bemerkenswert ist die große Beständigkeit der Säure (153—154°) und ihres Esters. Alle Versuche, diese Substanzen in isomere Verbindungen mit zwei Doppelbindungen im Ring überzuführen, sind bis jetzt fehlgeschlagen. Auch Versuche zur direkten Darstellung dieser Isomeren haben vorläufig regelmäßig die Körper mit semicyclischer Doppelbindung geliefert. Man kann daraus schließen, daß ein System von drei fortlaufenden Doppelbindungen einen relativ hohen Grad von Stabiltät besitzt. Die Versuche zur Gewinnung der isomeren Verbindungen sollen fortgesetzt werden, denn ein direkter Vergleich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, namentlich auch ihrer Verbrennungswärmen, würde von Interesse sein.

Einstweilen haben wir noch den Dimethyl-cyclohexen-methencarbonsäureäthylester nach der Grignardschen Methode in einen Alkohol und diesen in einen Kohlenwasserstoff verwandelt, um

weitere Beweise für die angenommene Struktur des Esters zu erbringen und gleichzeitig die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der spektrochemischen Methode der Konstitutionsbestimmung an einigen weiteren Körpern darzutun.

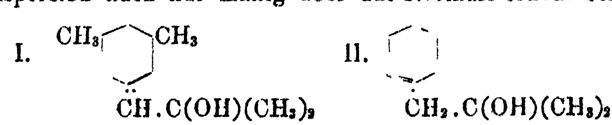
Der Alkohol wurde aus 1 Mol.-Gew. Ester und 2 Mol.-Gew. Magnesiumjodmethyl in der üblichen Weise dargestellt.

Seine Reinigung bot Schwierigkeiten, da er schon bei der Destillation im gewöhnlichen Vakuum mitunter Wasser abzuspalten begann und auch beim Übertreiben mit Wasserdampf anscheinend eine geringe Zersetzung erlitt. Es wurde daher ein Präparat (I) ganz in der Kälte hergestellt, indem man durch die ätherische Lösung des Rohproduktes so lange einen Luftstrom saugte, bis aller Äther verdunstet war und der Brechungswinkel des Rückstandes sich nicht mehr änderte. Als mögliche Verunreinigungen kommen für dieses Produkt kleine Mengen unveränderten Esters und eines ungesättigten Ketons in Betracht.

Zum Vergleich führen wir daneben die optischen Werte eines Präparats (II) an, das mit Wasserdampf übergetrieben und dann einmal in einem guten Vakuum destilliert worden war; es kann etwas Kohlenwasserstoff enthalten haben. Die Beimengungen des ersten Präparates würden die Molrefraktion erniedrigen, die des zweiten sie erhöhen.

Nr.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I	0.934	1.506	1.510	+1.71	+1.80	—	+0.95	+1.00	—
II	0.922	1.503	1.508	+2.22	+2.31	+0.80	+1.23	+1.28	+0.44=48%

Danach besitzt der Alkohol ähnliche optische Exaltationen wie die in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Kohlenwasserstoffe. Daraus folgt mit Sicherheit, daß ihm die Formel I zukommt, denn bei einem Körper von der Formel II würde die Molrefraktion nur wenig, und die Moldispersion auch nur mäßig über das Normale erhöht sein.



Die Abspaltung von Wasser aus dem Alkohol geht sehr leicht vor sich, aber der entstehende dreifach ungesättigte Kohlenwasserstoff ist so empfindlich gegen äußere Einflüsse, namentlich auch gegen höhere Temperatur, daß er schwer in ganz reinem Zustand zu gewinnen ist, zumal auch der Reinheitsgrad des zu seiner Herstellung verwendeten Alkohols von Bedeutung ist. Am besten gelingt die Dar-

stellung, wenn man ein Gemisch von möglichst reinem tertiären Alkohol und Kaliumbisulfat unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom erhitzt, den übergegangenen Kohlenwasserstoff mit Chlorcalcium trocknet und nochmals über Natrium im Vakuum destilliert.

Um zu zeigen, wie sehr die molekulare und spezifische Refraktion und Dispersion derartiger leicht veränderlicher Körper von ihrer Behandlung während oder nach der Darstellung abhängt, stellen wir im Folgenden die Werte für die Dichte und die optischen Konstanten einer Reihe der von uns untersuchten Präparate zusammen. Ein Teil dieser Proben war absichtlich höher erhitzt worden, damit der Einfluß höherer Temperatur auf den Körper festgestellt werden konnte.

I. Roher tertiärer Alkohol wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert und der entstandene Kohlenwasserstoff darauf im Vakuum im Wasserstoffstrom rektifiziert (a und b sind zwei Fraktionen).

II. Ein reines Präparat des Kohlenwasserstoffs war im Rohr auf 200° erhitzt worden.

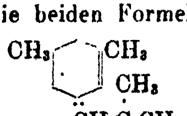
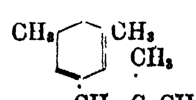
III. Tertiärer Alkohol, der durch unzersetzten ungesättigten Ester verunreinigt war, wurde mit Kaliumbisulfat unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom zersetzt.

IV. Wie III, aber aus einer reineren Probe Alkohol.

V. Wie III, doch aus besonders reinem Material mit aller Vorsicht dargestellt. Der Kohlenwasserstoff wurde einmal im Vakuum über Natrium rektifiziert.

Nr.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für					
				M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I a	0.849	1.487	1.490	+1.12	+1.21	+0.45	**+0.70**	**+0.75**	**+0.28=25%**
I b	0.863	1.500	1.504	+1.51	+1.63	+0.67	**+0.93**	**+1.01**	**+0.41=37%**
II	0.862	1.495	1.503	+1.17	+1.52	+0.49	**+0.72**	**+0.94**	**+0.30+27%**
III	0.861	1.508	1.513	+2.33	+2.56	+1.31	**+1.44**	**+1.58**	**+0.81=72%**
V	0.867	1.516	1.522	+2.76	+3.01	+1.68	**+1.70**	**+1.86**	**+1.04=93%**
V	0.864	1.518	1.533	+3.02	+3.28	+1.68	**+1.86**	**+2.02**	**+1.04=93%**

Je nach der Konstitution, die man der zweifach ungesättigten Säure (153—154°) und ihrem Ester beilegt, kommen für den Kohlenwasserstoff die beiden Formeln

I.  und II. 

in Frage. Wieder ist die Wahl nicht zweifelhaft. Eine Substanz II müßte in optischer Beziehung dem schwach exaltierten α-Phellandren ähnlich sein, da die isolierte dritte Doppelbindung optisch keinen Ein-

fluß ausüben kann. Eine Verbindung I dagegen wäre etwa mit den Gliedern der Phenylbutadien-Gruppe zu vergleichen und läßt starke, optische Anomalien erwarten.

Der zahlenmäßige Betrag läßt sich zurzeit nur annähernd voraussagen. Für Phenylbutadien ohne eine Störung in der exocyclischen Konjugation, also für Körper von dem allgemeinen Schema

.CH:CH.CH:CH.R,

berechnen sich aus den Klagesschen Beobachtungen [1]) für die Exaltationen im Mittel etwa die Werte

$E\Sigma_\alpha = +3.0$ $E\Sigma_D = +3.3$ $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 130\%$.

Eine zentrale Störung in der seitenständigen Konjugation, wie sie bei unserem Kohlenwasserstoff vorhanden ist, wird diese Werte vermutlich stark herabdrucken. Leider liegt bis jetzt nur eine einzige Bestimmung von einem derartigen Körper vor: am Phenyl-methyl-pentadien, $C_6H_5.CH:CH.C(CH_3):CH.CH_3$, fand Klages [2]) fur M_D einen Wert, aus dem sich $E\Sigma_D = +1.16$ berechnet. Diese Zahl erscheint etwas niedrig, denn nach Analogien würde man einen Wert von etwa $+1.5$ erwarten dürfen [3]). Berücksichtigt man weiter, daß vermutlich bei unserem hydroaromatischen Körper die optischen Exaltationen infolge der vorhandenen semicyclischen Doppelbindung etwas höher sein werden, als bei den entsprechenden Phenylbutadien-Derivaten, so passen sich die von uns an den besseren Präparaten gefundenen Werte — $E\Sigma_D = +1.8$—2.0 — gut den bekannten Gesetzmäßigkeiten an.

Auf jeden Fall ergeben die optischen Bestimmungen fraglos, daß der Kohlenwasserstoff als 1.3-Dimethyl-5-[β-methylenpropen]-cyclohexen-3 und nicht als die Verbindung II aufzufassen ist.

Als dreifach ungesättigter hydroaromatischer Körper sollte die Substanz sich leicht in ein Benzolderivat verwandeln lassen. Viel-

---

[1]) Diese Berichte 40, 1768 [1907]. [2]) Diese Berichte 39, 2593 [1906].

[3]) Nachtrag bei der Korrektur: Nach gefälliger Mitteilung von Hrn. Klages ist das Phenyl-methyl-pentadien schwer rein darzustellen, und das untersuchte Präparat daher vermutlich nicht ganz rein gewesen.

Ferner teilt mir Hr. Klages freundlichst mit, daß er seinerzeit auch das 1-Phenyl-3-methyl-butadien-1,3, $C_6H_5.CH:CH.C(CH_3):CH_2$, das anscheinend leichter rein zu gewinnen ist, optisch untersucht hat (vgl. Lauk, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1902). An dem Präparat wurden nach Klages folgende Konstanten bestimmt:

$Sp_{12} = 105°$; $Sp_{16} = 117°$. — Schmp. $= 28°$. — $d_4^{16} = 0.940$. — $n_D^{16} = 1.5766$.

Daraus berechnet sich für Σ_D eine Exaltation von $+1.46$, was genau mit der oben gemachten Schätzung übereinstimmt. K. A.

leicht ist die starke Abnahme des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens, die der Körper bei höherer Temperatur erleidet, zum Teil auf einen solchen Isomerisierungsprozeß zurückzuführen. Eine glatte Umlagerung ist uns vorläufig noch nicht gelungen; denn während beispielsweise die Klages-Rupeschen Menthatriene durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Eisessig leicht in die isomeren Benzolderivate übergeführt werden können, wurde unser Kohlenwasserstoff bei der gleichen Behandlung so gut wie vollständig in ein hochsiedendes Polymerisationsprodukt verwandelt.

Diese Umlagerungsversuche sollen noch fortgesetzt und auch mit ähnlichen Substanzen ausgeführt werden, da es auch in diesem Falle von Interesse sein würde, den Energieinhalt der isomeren Verbindungen durch Bestimmung ihrer Verbrennungswärmen festzustellen.

Experimentelles.

1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-ol-5-essigsäureäthylester-5.

Wallach und Bötticher[1]) haben die Kondensation des Dimethylcyclohexenons mit Bromessigester durch Zink noch ohne ein Verdünnungsmittel ausgeführt, da Wallach erst später fand, daß Zusatz von Benzol bei diesen Reaktionen im allgemeinen vorteilhaft ist.

Wir arbeiteten nach dem verbesserten Verfahren[2]), indem wir beispielsweise 25 g Keton, 34 g Bromessigsäureäthylester, 13.2 g Zink und 125 g Benzol zusammengaben und das Gemisch vorsichtig bis zum Eintritt der lebhaften Reaktion erwärmten. Nachdem diese vorüber war, wurde das Gemisch noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, dann auf Eis gegossen und mit eiskalter, zehnprozentiger Schwefelsäure versetzt. Die benzolische — mit etwas Äther verdünnte — Schicht schüttelte man mehrfach mit Wasser, trocknete sie nach Möglichkeit über Natriumsulfat und saugte dann in einem lauwarmen Bade das Benzol und den Äther unter vermindertem Druck ab. Das zurückbleibende Öl wurde schließlich zweimal mit Hilfe einer Geryck-Pumpe rektifiziert.

Die allergrößte Menge ging als farbloses, dickflüssiges Öl unter einem Druck von 2.5 mm bei 110° konstant über. Als bei einem anderen Versuch der Druck auf 4—5 mm und die Siedetemperatur auf 123° stiegen, fand während der Destillation bereits merkliche Wasserabspaltung statt.

0.1900 g Sbst.: 0.4737 g CO_2, 0.1598 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_3$. Ber. C 67.9, H 9.4.
Gef. » 68.0, » 9.4.

[1]) Ann. d. Chem. 323, 138 ff. [1902].
[2]) Vergl. z. B. Wallach, Ann. d. Chem. 347, 328 [1906].

$d_4^{16.8} = 1.0126$. — $n_\alpha = 1.46857$, $n_D = 1.47133$, $n_\beta = 1.47829$,

$n_\gamma = 1.48411$ bei 17.6°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{20}O_3$ $\overline{\mid}$.	57.77	58.23	—	—	1.54
Gef.	58.35	58.65	59.39	60.00	1.65
E M	+ 0.58	+ 0.42	—	—	+ 0.11 } %
E Σ	**+ 0.27**	**+ 0.20**	—	—	**+ 0.05** } %

Daß die zu dem Ester gehörige Säure nicht gewonnen werden konnte, wurde schon in der Einleitung gesagt. Aus dem Umstande, daß selbst bei Verseifungsversuchen, die ganz in der Kälte durchgeführt wurden, zweifach ungesättigte Säure entstand, ist zu schließen, daß die freie Dimethyl-cyclohexenol-essigsäure wesentlich leichter Wasser abspaltet als ihre Ester.

1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-methencarbonsäure-äthylester-5.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde in der Regel der rohe, von Benzol und Äther befreite, Oxyester verwendet.

Von den Präparaten, die wir in großer Zahl darstellten, seien die folgenden erwähnt:

I. 10 g Oxyester wurden mit 50 g 98-prozentiger Ameisensäure übergossen. Es entstand unter freiwilliger Erwärmung eine klare, gelbe Lösung, die nach 4 Stunden in Wasser gegossen wurde. Man nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, befreite es durch Schütteln mit Soda von Ameisensäure und fraktionierte es nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers im Vakuum. Das Produkt ging inkonstant über, und es konnten nur etwa 2.5 ccm einer Fraktion vom Sdp. 111° (5.5 mm) gewonnen werden, die sich bei der optischen Untersuchung als annähernd reiner Ester erwies (I).

Da die Vorläufe stark nach Dimethylcyclohexenon rochen, war zu vermuten, daß die Ameisensäure bereits in der Kälte einen Teil des Oxyesters unter Bildung dieses Ketons gespalten habe. Die Vorläufe wurden daher 2 Stunden mit Ameisensäure auf dem Wasserbade erhitzt. Das nunmehr entstandene Produkt war frei von zweifach ungesättigtem Ester und bestand zum Teil aus dem genannten Keton, doch waren noch andere Substanzen beigemengt.

II und III. Oxyester wurde mit dem doppelten Gewicht frisch geschmolzenen, fein gepulverten Kaliumbisulfats im Ölbad 2—3 Stunden auf 160—170° erhitzt und das Reaktionsprodukt alsdann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach mehrfacher fraktionierter Destillation im Vakuum wurde im ersten Falle eine Hauptfraktion erhalten, die unter einem Druck von 12—13 mm konstant bei 139° überging; im zweiten siedete das reine Reaktionsprodukt bei 130—132° unter 11—11.5 mm Druck.

Von diesem Präparat wurde eine Analyse ausgeführt.

0.1661 g Sbst.: 0.4514 g CO_2, 0.1394 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.2, H 9.3.

Gef. » 74.1, » 9.4.

Die Ausbeute an ganz reiner Substanz betrug in beiden Fällen etwa die Hälfte vom Gewicht des Oxyesters, doch enthielten auch die Vorläufe noch viel von dem Ester und konnten beispielsweise zur Darstellung der freien Säure verwendet werden. Bei späteren Versuchen sind zum Teil bessere Ausbeuten erzielt worden, doch blieben sie stets erheblich hinter der theoretischen zurück. Die Ursache liegt darin, daß auch bei dieser Art der Wasserentziehung ein Teil des Esters in Keton und Essigester zerfällt, denn es trat regelmäßig starker Geruch nach Essigester auf, und die Vorläufe enthielten Dimethylcyclohexenon.

IV. Das Präparat III wurde nach 4 Wochen ohne weitere Behandlung nochmals optisch untersucht.

V. 5 g reiner, zweifach ungesättigter Ester wurden mit 50 g Alkohol und 5 g konzentrierter Schwefelsäure 19 Stunden gekocht. Der größte Teil des in üblicher Weise isolierten Reaktionsproduktes ging bei einmaliger Destillation unter einem Druck von 11 mm von 130.5—135.5° über. Es war etwas freie Säure entstanden.

VI. 10 g Säure (153—154°) wurden $2^1/_2$ Stunden mit 100 g absolutem Alkohol und 10 g konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Man destillierte darauf den Alkohol zum größten Teil ab, goß den Rückstand in Wasser, isolierte das Öl und rektifizierte es im Vakuum. Bei der ersten Destillation gingen ungefähr $^4/_5$ der Gesamtmenge unter 15 mm Druck von 140—148° über, das letzte Fünftel blieb als zaher, hochsiedender Rückstand im Kolben zurück. Von dem Übergegangenen wurde die Fraktion 145—147° optisch untersucht und verseift (vgl. unten).

Das von Wallach und Bötticher untersuchte Präparat siedete bei 136—137° unter 18 mm Druck.

I. $d_4^{15.5} = 0.9827$. — $n_\alpha = 1.51262$, $n_D = 1.51850$, $n_\beta = 1.53482$, $n_\gamma = 1.55050$ bei 16.2°.

II. $d_4^{17.9} = 0.9795$. — $n_\alpha = 1.51335$, $n_D = 1.51932$, $n_\beta = 1.53590$, $n_\gamma = 1.55197$ bei 18.8°.

III. $d_4^{18.0} = 0.9787$. — $n_\alpha = 1.51280$, $n_D = 1.51868$, $n_\beta = 1.53501$, $n_\gamma = 1.55085$ bei 17.6°.

VI. $d_4^{16.0} = 0.9811$. — $n_\alpha = 1.51316$, $n_D = 1.51904$, $n_\beta = 1.53544$, $n_\gamma = 1.55127$ bei 16.1°.

V. $d_4^{15.2} = 0.9748$. — $n_\alpha = 1.51244$, $n_D = 1.51822$, $n_\beta = 1.53420$, $n_\gamma = 1.54971$ bei 14.2°.

VI. $d_4^{20.9} = 0.9701$. — $n_\alpha = 1.51237$, $n_D = 1.51848$, $n_\beta = 1.53424$, $n_\gamma = 1.54950$ bei 20.6°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}O_2 \overline{2}$		55.89	56.31	—	—	1.67
Gef.	I.	59.37	59.94	61.51	63.01	3.64
	II.	59.64	60.22	61.83	63.36	3.72
	III.	59.57	60.15	61.73	63.24	3.67
	IV.	59.49	60.06	61.64	63.15	3.66
	V.	59.74	60.31	61 86	63.35	3.61
	VI.	60.06	60.67	62.21	63.68	3.62

Präparat VI war, wie nach seiner Darstellung zu erwarten, am reinsten, denn es lieferte bei der Verseifung eine Säure, die schon im rohen Zustand den richtigen Schmelzpunkt besaß, während die aus den anderen Esterproben gewonnenen Säurepräparate hierzu erst umkrystallisiert werden mußten.

1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-methencarbonsäure-5.

Zur Verseifung wurde der Ester mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung 3 Stunden gekocht; in der Kälte verlief die Verseifung sehr langsam. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei in der Regel gelbrot; als dagegen der aus reiner Säure hergestellte Ester verseift wurde, trat nur eine gelbliche Färbung auf.

Die rohe Säure schied sich beim Ansäuern in gelblichen Flocken aus und pflegte gegen 130° zu schmelzen. Einmalige Krystallisation aus Methylalkohol erhöhte den Schmelzpunkt auf 152—153°. Ein noch vorteilhafteres Krystallisationsmittel ist Ligroin, da sich die Säure beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet. Der Schmelzpunkt dieser, meist etwas gelblich gefärbten, Präparate lag in der Regel bei 151—152°. In reinstem Zustand schmilzt die Säure bei 153—154°.

Aus den Mutterlaugen konnten bisher nur kleine Mengen der gleichen Säure isoliert werden.

Versuche, die Säure durch andauerndes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder 20-prozentiger Natronlauge in eine andere Substanz überzuführen, hatten keinen Erfolg. Stärkere, 50-prozentige, Schwefelsäure spaltete beim Kochen Kohlendioxyd aus der Säure ab.

1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexen-3.

4×5 g ganz reiner Säure erhitzte man 5 Stunden im Rohr auf 200° und arbeitete das Reaktionsprodukt nach den Angaben von Wallach und Bötticher auf. Es wurden etwa 8 ccm Kohlenwasserstoff gewonnen, der bei der ersten Destillation von 148—158° (756 mm) überging. Bei der zweiten Destillation siedete die Hauptmenge

unter dem gleichen Druck bei 149—152° (I), ein kleinerer Teil von 152—157° (II). Beide Fraktionen wurden optisch untersucht.

Wallachs Präparat siedete bei 147° und hatte das spez. Gewicht $d_{18}^{18} = 0.826$.

I. $d_4^{21.5} = 0.8221$. — $n_\alpha = 1.46887$, $n_D = 1.47262$, $n_\beta = 1.48245$, $n_\gamma = 1.49127$ bei 21.7°.

II. $d_4^{21.7} = 0.8276$. — $n_\alpha = 1.47339$, $n_D = 1.47742$, $n_\beta = 1.48761$, $n_\gamma = 1.49661$ bei 21.6°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber. für C_9H_{14}	40.40	40.64	—	—	1.32	
Gef. I. . .	41.36	41.65	42.39	43.05	1.69	
Gef. II. . .	41.41	41.72	42.47	43.14	1.73	
EM (im Mittel)	+0.99	+1.05	—	—	+0.39	30%.
EΣ (» »)	**+0.81**	**+0.86**	—	—	**+0.32**	

Die optischen Exaltationen deuten darauf hin, daß das Präparat zum größten Teil aus dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Kohlenwasserstoff mit semicyclischer Doppelbindung bestand, der normalerweise aus der Säure entstehen mußte; jedoch enthielt das Produkt vermutlich Beimengungen eines Isomeren oder Polymeren.

1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-essigsäure-5.

In eine Lösung von 20 g Säure (153—154°) in 2-prozentiger Natronlauge wurden bei Zimmertemperatur unter stetem Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd 700 g $2^1/_2$-prozentiges Natriumamalgam im Laufe von 2—3 Tagen eingetragen. Man säuerte mit Schwefelsäure an, schüttelte die Flüssigkeit wiederholt mit Äther durch, trocknete den ätherischen Auszug über Chlorcalcium und verjagte den Äther. Es hinterblieb ein dickliches Öl, das unter 22 mm Druck bei 162—163° farblos überging. Unter 16.5 mm Druck siedete die Säure bei 154—155°.

0.2074 g Sbst.: 0.5454 g CO_2, 0.1789 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.4, H 9.5.

Gef. » 71.7, » 9.6.

$d_4^{20.1} = 0.9947$. — $n_\alpha = 1.47428$, $n_D = 1.47731$, $n_\beta = 1.48449$, $n_\gamma = 1.49068$ bei 20.3°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$ ⌈ .	46.97	47.34	—	—	1.30	
Gef.	47.53	47.79	48.40	48.93	1.40	
EM	+0.56	+0.45	—	—	+0.10	8%.
EΣ	**+0.33**	**+0.27**	—	—	**+0.06**	

4.3 g Säure wurden in eiskalter Sodalösung unter Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd so lange mit 2-prozentiger Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis die rote Farbe bestehen blieb. Aus dem in üblicher Weise aufgearbeiteten Reaktionsgemisch wurde schließlich eine ölige Säure isoliert, die stark nach Essigsäure roch. Man ließ sie im Vakuum einige Tage über Kalk stehen, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war, und verwandelte sie dann in ihr Silbersalz, das im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet und dann analysiert wurde.

0.0934 g Sbst.: 0.1337 g CO_2, 0.0438 g H_2O, 0.0347 g Ag.

$C_9H_{15}O_3Ag$. Ber. C 38.7, H 5.4, Ag 38.7.

Gef. » 39.0, » 5.2, » 37.2.

Die nähere Untersuchung der Säure steht noch aus.

Überführung der Säure (154—155°) in 1.3-Xylyl-essigsäure-5.

Eine Lösung von 10 g Säure in Chloroform wurde unter Eiskühlung allmählich mit 9.65 g Brom, gelöst in etwa 30 ccm Chloroform, versetzt. Obwohl das Brom verbraucht wurde, färbte sich die Flüssigkeit immer dunkler und entwickelte gegen Schluß der Operation ein wenig Bromwasserstoff. Nach dem Absaugen des Chloroforms, wobei gleichfalls Bromwasserstoff abgegeben wurde, hinterblieb eine dunkle krystallinische Masse, die man mit niedrig siedendem Petroläther verrieb. Das Filtrat hinterließ nach dem Eindunsten blättrige Krystalle, die mit einem gelben Öl durchtränkt waren und auf Ton rein weiß wurden. Sie erwiesen sich identisch mit einer Säure vom Schmp. 101°, die bereits früher in kleiner Menge beim Kochen des zweifach ungesättigten Esters mit Ameisensäure erhalten worden war.

Die schmutzig braune Masse, die nicht in den Petroläther hineingegangen war, wurde in Sodalösung eingetragen. Beim Ansäuern fiel eine weiße, gut krystallisierte Substanz aus, die nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung bei 99—100° schmolz, halogenfrei war und sich identisch erwies mit der eben erwähnten Säure.

Da die Verbindung den Charakter einer aromatischen Säure besaß, war kein Zweifel, daß in ihr die 1.3-Xylyl-essigsäure-5 vorlag, die bereits nach verschiedenen Methoden dargestellt worden ist. Ihr Schmelzpunkt wird von Wispek[1]), der die Säure eingehend untersuchte, im Einklang mit unseren Beobachtungen zu 100° angegeben.

---

[1]) Diese Berichte **16**, 1578 [1883].

semicycl.-1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-trimethylcarbinol.

Zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Magnesiumjodmethyl in reichlich Äther ließ man im Laufe einer Stunde unter Umschütteln und Eiskühlung 1 Mol.-Gew. des zweifach ungesättigten Esters tropfen. Das Ganze blieb dann bei Zimmertemperatur über Nacht stehen.

Wurde zu einer solchen Lösung Wasser gegossen, so war die Wärmeentwicklung so stark, daß der tertiäre Alkohol sofort Wasser abspaltete. Man zersetzte daher in der Folge diese Reaktionsprodukte durch allmähliches Eintragen in eiskalte Salmiaklösung, trocknete die ätherische Schicht über Natriumsulfat und saugte den Äther bei Zimmertemperatur ab.

Ein Präparat, das auf diese Weise hergestellt worden war und bei weiterem Durchsaugen von Luft seinen Brechungswinkel nicht mehr änderte, also frei von Äther war, besaß die unter I verzeichneten Konstanten. Es konnte möglicherweise unveränderten Ester oder etwas Keton beigemengt enthalten. Es war so stark gefärbt, daß die Linie H_γ nicht gemessen werden konnte.

Ein anderes Präparat (II) ging nach dem Übertreiben mit Wasserdampf bei der Destillation unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom anscheinend unzersetzt über, denn nach einem geringen Vorlauf siedete die Hauptmenge von 127—132° (20 mm), und bei der zweiten Fraktionierung ging fast alles konstant bei 125—126° (18 mm) über. Ob nicht trotzdem etwas Kohlenwasserstoff bei der Destillation entstanden war, kann nicht gesagt werden, da leider verabsäumt wurde, das Präparat zu analysieren.

I. $d_4^{20.5} = 0.9331$. — $n_\alpha = 1.50568$, $n_D = 1.51027$, $n_\beta = 1.52168$ bei 20.2°.

II. $d_4^{19.8} = 0.9220$. — $n_\alpha = 1.50290$, $n_D = 1.50747$, $n_\beta = 1.51853$ bei 21.2°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{20}O\vert\overline{2}$.	55.62	55.97	—	—	1.67
Gef. I.	57.33	57.77	58.86	—	—
Gef. II.	57.84	58.28	59.35	60.31	2.47

1.3-Dimethyl-5-[β-methylenpropen-]-cyclohexen-3.

Über die Darstellung der optisch untersuchten Präparate ist Folgendes zu bemerken:

I. Der tertiäre Alkohol (6 g) wurde im Wasserstoffstrom unter gewöhnlichem Druck destilliert. Nachdem Wasser und ein Gemisch von Wasser und Kohlenwasserstoff übergegangen waren, siedete die Hauptmenge de Reaktionsproduktes von 205—225°. Im Kolben blieb ein Rückstand von etwa 1.5 ccm. Bei der folgenden Destillation im Vakuum über Natrium, gleichfalls in Wasserstoff, ging unter einem Druck von 24 mm etwa ein Drittel (a) von 106—112°, die Hälfte (b) bei 112—113° über; ein kleiner Rest blieb zurück.

II. 7 g reiner dreifach ungesättigter Kohlenwasserstoff wurden in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr 5 Stunden auf 200° erhitzt. Bei der unter den üblichen Bedingungen durchgeführten Destillation ging unter einem Druck, der zwischen 20 und 24 mm schwankte, leidlich konstant eine Fraktion von 108—113° über; ungefähr die Hälfte des angewandten Materials blieb als hochsiedender Rückstand im Kolben zurück.

III—V. Diese Präparate wurden durch Erhitzen gleicher Mengen von tertiärem Alkohol und Kaliumbisulfat im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck gewonnen. Die Rohprodukte wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium über Natrium destilliert.

Präparat III, bei dem das Ausgangsmaterial nicht ganz frei von unzersetztem Ester gewesen war, siedete der Hauptsache nach unter 20 mm Druck bei 105—108°; Präparat IV, aus reinem Material dargestellt, bei 105.5—107° unter 18 mm Druck.

Zur Darstellung von Präparat V wurde besonders reiner Alkohol (6 g) verwendet. Die Hauptmenge des Rohproduktes (4 ccm) ging bei der Rektifikation über Natrium bei 103—106° (17 mm) über. Diese Probe wurde optisch untersucht und — nach nochmaliger Destillation — analysiert.

0.1548 g Sbst.: 0.5033 g CO_2, 0.1558 g H_2O.

$C_{12}H_{18}$. Ber. C 88.9, H 11.1.
Gef. » 88.7, » 11.3.

Ia. $d_4^{21.0} = 0.8480$. — $n_\alpha = 1.48546$, $n_D = 1.48968$, $n_\beta = 1.49985$, $n_\gamma = 1.50920$ bei 21.5°.

Ib. $d_4^{20.7} = 0.8623$. — $n_\alpha = 1.49917$, $n_D = 1.50375$, $n_\beta = 1.51539$, $n_\gamma = 1.52584$ bei 21.4°.

II. $d_4^{19.8} = 0.8617$. — $n_\alpha = 1.49525$, $n_D = 1.50233$, $n_\beta = 1.51370$, $n_\gamma = 1.51991$ bei 20.3°.

III. $d_4^{19.6} = 0.8615$. — $n_\alpha = 1.50773$, $n_D = 1.51352$, $n_\beta = 1.52783$, $n_\gamma = 1.54162$ bei 19.7°.

IV. $d_4^{23.7} = 0.8636$. — $n_\alpha = 1.51408$, $n_D = 1.52005$, $n_\beta = 1.53635$, $n_\gamma = 1.55226$ bei 23.5°.

V. $d_4^{22.2} = 0.8619$. — $n_\alpha = 1.51543$, $n_D = 1.52159$, $n_\beta = 1.53781$, $n_\gamma = 1.55360$ bei 22.3°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}\|\overline{3}$		53.74	54.05	—	—	1.81
Gef.	I. a	54.86	55.26	56.23	57.12	2.26
	I. b	55.25	55.68	56.76	57.73	2.48
	II.	54.91	55.57	56.63	57.21	2.30
	III.	56.07	56.61	57.93	59.19	3.12
	IV.	56.50	57.06	58.55	59.99	3.49
	V.	56.76	57.33	58.82	60.25	3.49

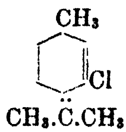
Ob die bei höherer Temperatur dargestellten Präparate, die viel zu kleine optische Exaltationen besitzen, zum Teil aus dem isomeren Benzolderivat bestehen, soll noch festgestellt werden. Ebenso soll der hydroaromatische Kohlenwasserstoff noch weiter untersucht werden.

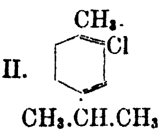
Greifswald, Chemisches Institut.

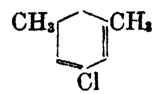
481. K. Auwers und G. Peters: Über die Reduzierbarkeit von Systemen konjugierter Äthylenbindungen in hydroaromatischen Substanzen.

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Vor einiger Zeit[1]) hat der eine von uns mitgeteilt, daß das Chlor-isoterpinolen (I) durch nascierenden Wasserstoff leicht in ein Gemisch isomerer Menthene verwandelt wird, während Semmler unter gleichen Versuchsbedingungen das Chlor-carvenen (II) ohne Anlagerung von Wasserstoff in das zugehörige Hexadien überführen konnte.

I. 

II. 

III. 

Man konnte geneigt sein, den Unterschied in dem Verhalten der beiden isomeren Substanzen auf den ungleichen Charakter ihrer Konjugationen zurückzuführen. Um hierüber Klarheit zu erhalten, haben wir Versuche über die Reduzierbarkeit hydroaromatischer Verbindungen mit verschiedenen konjugierten Systemen begonnen, denn die Aufklärung dieser Verhältnisse ist für die Darstellung von Cyclohexadienen mit ungestörten Konjugationen von praktischer Bedeutung.

Da gleich die ersten Ergebnisse dieser Versuche im Widerspruch stehen mit manchen früheren Beobachtungen, die man auf diesem Gebiete gemacht hat, so teilen wir sie bereits jetzt mit, damit sie gegebenenfalls von anderer Seite bei ähnlichen Arbeiten verwertet werden können.

Zunächst haben wir mit dem 1.3-Dimethyl-5-chlor-cyclohexadien-3.5 (III) gearbeitet, das bereits von Klages und Knoevenagel[2]) aus dem 1.3-Dimethyl-cyclohexenon-5 und Phosphorpentachlorid dargestellt worden ist. Die genannten Autoren beschreiben das Chlorid als dünnflüssiges Öl, das unter 15 mm Druck bei 78—80° siedet und an der Luft allmählich unter Salzsäure-Entwicklung vollständig verharzt.

Unsere Produkte pflegten wenig scharf zu sieden, denn auch bei der zweiten Destillation ging in der Regel die Hauptmenge innerhalb 10 Graden — etwa 65—75° oder 75—85° unter 14—17 mm Druck — über, eine Beobachtung, die auch bei analogen Reaktionen gemacht worden ist. Nur in einem Fall destillierten schon bei der

[1]) Diese Berichte **42**, 4895 [1909]. [2]) Diese Berichte **27**, 3023 [1894].

ersten Fraktionierung etwa drei Viertel der gesamten Ausbeute recht konstant bei 68—70° über. Beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß färbten sich alle Präparate rasch gelb, später rötlich; doch genügte einmalige Destillation, um, auch nach längerer Zeit fast die gesamte Menge wieder in den ursprünglichen Zustand zurückzuführen.

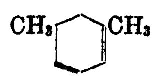
Nach unseren Beobachtungen weist das Brechungsvermögen des Chlorids eine Exaltation von mittlerer Höhe auf, denn es wurde gefunden $EM_D = +0.98$ und $E\Sigma_D = +0.69$. Wie weit diese Zahlen als zuverlässig zu betrachten sind, ist fraglich, da einmal die Einheitlichkeit der untersuchten Substanz nicht ganz zweifellos war, andererseits auch noch nicht geprüft ist, welchen Einfluß ein Chloratom als Substituent in einer Konjugation auf das optische Verhalten der einzelnen Körper auszuüben pflegt.

Auch die Reduktion des Chlorids ist bereits von Klages und Knoevenagel[1]) ausgeführt worden. In dem Versuch, den sie beschreiben, wurde zu einer Lösung des Chlorids (1 Mol.-Gew.) in wasserhaltigem Äther, die 4 Atom-Gew. entsprechende Menge Natrium in feinen Scheiben eingetragen und zum Schluß das unverbrauchte Natrium durch etwas Methylalkohol zerstört. Es wurde ein Gemisch von unverändertem Chlorid und einem Kohlenwasserstoff erhalten, der ziemlich konstant bei 123° siedete und für identisch mit einer Verbindung angesehen wurde, die Knoevenagel damals für ein Dihydro-*m*-xylol hielt. Später erkannte jedoch Knoevenagel[2]), daß das vermeintliche Dihydroxylol in Wirklichkeit eine Tetrahydroverbindung war. Falls die beiden Produkte wirklich identisch waren, würde also in dem angeführten Versuche eine überraschend leichte Anlagerung von Wasserstoff an das gechlorte Hexadien stattgefunden haben.

Da jedoch eine Unterscheidung von Di- und Tetrahydroderivaten vielfach nicht ganz einfach ist, und Klages und Knoevenagel sich später mit der Natur jenes Reduktionsproduktes nicht mehr beschäftigt haben, schien es angezeigt, die Reduktion des Chlor-dihydroxylols näher zu studieren.

Unsere Versuche haben im wesentlichen Folgendes ergeben:

Reduziert man das Chlorid vorsichtig mit Natrium und feuchtem Äther, so gelingt es, den zugehörigen Kohlenwasserstoff, das 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-3.5 oder $\Delta^{3.5}$-*m*-Dihydro-xylol,



zu isolieren; allerdings können leicht kleine Mengen der Tetrahydroverbindung beigemengt sein.. Läßt man aber das reduzierende Ge-

---

[1]) Ann. d. Chem. **289**, 156 [1896]. [2]) Ann. d. Chem. **297**, 166 [1897].

misch tagelang auf das Chlorid einwirken, oder behandelt man es mit Natrium und Alkohol in der Wärme, so geht die Reaktion weiter, und es wird schließlich alles in Tetrahydro-*m*-xylol oder 1.3-Dimethyl-cyclohexen verwandelt. Entsprechend läßt sich auch das vorher isolierte Dihydroxylol mit Natrium und Alkohol weiter reduzieren.

Indem wir wegen der Einzelheiten der Versuche auf den experimentellen Teil verweisen, stellen wir im Folgenden die auf 20° umgerechneten Werte der Dichten und Brechungsexponenten, sowie die Exaltationen der spezifischen Refraktion und Dispersion für eine Reihe von Präparaten beider Kohlenwasserstoffe zusammen.

Sämtliche Präparate der Dihydroverbindung sind aus dem Chlorid durch Natrium und feuchten Äther gewonnen worden; von den Proben des Tetrahydroderivates Nr. I ebenfalls, Nr. III und IV dagegen durch Natrium und Alkohol. Angaben unter a und b beziehen sich auf verschiedene Fraktionen.

Die meisten Präparate wurden überdies analysiert, wodurch die aus der optischen Untersuchung gezogenen Schlüsse ihre Bestätigung fanden.

Dihydro-xylol, C_8H_{12}.

Nr.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I	0.824	1.469	1.473	+ 0.66	+ 0.73	+ 0.32	**+ 0.61**	**+ 0.68**	**+ 0.30 = 27%**
II a	0.819	1.465	1.469	+ 0.65	+ 0.71	+ 0.31	**+ 0.60**	**+ 0.66**	**+ 0.29 = 26 »**
II b	0.821	1.467	1.470	+ 0.70	+ 0.75	+ 0.30	**+ 0.65**	**+ 0.69**	**+ 0.28 = 25 »**
III a	0.819	1.465	1.469	+ 0.65	+ 0.71	+ 0.29	**+ 0.60**	**+ 0.66**	**+ 0.27 = 24 »**
III b	0.823	1.468	1.472	+ 0.70	+ 0.76	+ 0.31	**+ 0.65**	**+ 0.70**	**+ 0.29 = 26 »**

Tetrahydro-xylol, C_8H_{14}.

Nr.	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	Exaltation für M_α	M_D	$M_\gamma - M_\alpha$	Σ_α	Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I a	0.807	1.448	1.451	+ 0.34	+ 0.32	+ 0.10	**+ 0.31**	**+ 0.29**	**+ 0.09 = 10%**
I b	0.806	1.446	1.449	+ 0.27	+ 0.25	+ 0.09	**+ 0.25**	**+ 0.23**	**+ 0.08 = 9 »**
II [1]	0.809	1.449	1.453	+ 0.33	+ 0.35	+ 0.15	**+ 0.30**	**+ 0.32**	**+ 0.14 = 14 »**
III	0.806	1.447	1.449	+ 0.25	+ 0.23	+ 0.07	**+ 0.23**	**+ 0.21**	**+ 0.06 = 7 »**

Die Siedepunkte aller Präparate waren nicht ganz scharf und wichen bei den einzelnen Proben etwas von einander ab, doch wird dies weniger der Beschaffenheit der Präparate zuzuschreiben sein, als

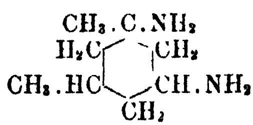
[1]) Der Analyse zufolge war dieses Präparat nicht ganz rein.

vielmehr dem Umstand, daß die Destillationen auch in den günstigeren Fällen mit verhältnismäßig kleinen Mengen ausgeführt werden mußten, so daß ein Teil der Substanz bereits überging, bevor das Thermometer völlig die Temperatur des Dampfes angenommen hatte, und andererseits gegen Schluß der Operation Überhitzung nicht ganz zu vermeiden war. Da sich die verschiedenen Fraktionen der einzelnen Präparate in ihren Eigenschaften nur wenig von einander unterscheiden, darf man schließen, daß trotz des unscharfen Siedepunktes die untersuchten Stoffe ziemlich einheitliche Substanzen waren.

Im Mittel[1]) ergeben sich aus unseren Beobachtungen für die beiden Kohlenwasserstoffe etwa folgende charakteristischen Konstanten:

	$Sdp._{760}$	d_4^{20}	n_α^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
C_8H_{12}	128—129°	0.821	1.467	1.471	+ 0.62	+ 0.68	26 %
C_8H_{14}	126—127°	0.806	1.447	1.450	+ 0.26	+ 0.24	9 »

Identisch mit unserem Dihydroxylol soll ein Dimethyl-cyclohexadien sein, das Harries und Atkinson[2]) aus dem Diamin



durch Destillation seines Phosphates erhalten haben. Aus den Angaben von Harries und Antoni[3]) über die Konstanten des Korpers berechnet sich:

Sdp. 128—130° (korr.). $d_4^{20} = 0.818$. $n_D^{20} = 1.463$. $E\Sigma_D = + 0.33$.

Die Substanz ähnelt, wie man sieht, in ihren Eigenschaften unserem Kohlenwasserstoff, doch sprechen die gefundenen Werte, namentlich die kaum erhöhte Refraktion, dafür, daß in jenem Präparat wahrscheinlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit und ohne Konjugation vorgelegen hat[4]).

Ob nicht auch die von uns an dem 1.3-Dimethyl-cyclohexadien-3.5 beobachteten optischen Exaltationen noch etwas zu niedrig ausgefallen

[1]) Das zweifelhafte Präparat II des Tetrahydroxylols ist nicht mit berücksichtigt worden.

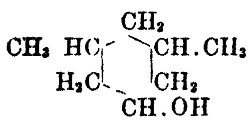
[2]) Diese Berichte 35, 1174 [1902].

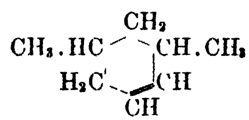
[3]) Ann. d. Chem. 328, 114 [1903].

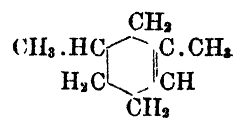
[4]) Vergl. Auwers und Eisenlohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 82, 103 [1910].

sind, ist eine vorläufig offene Frage. Wir möchten es vermuten, da für das isomere 1.4-Dimethyl-cyclohexadien-1.3, , und seine Homologen $E\Sigma_D = + 0.8$ und höher und $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = 40\,\%$ gefunden worden ist [1]. Die Frage soll daher experimentell weiter geprüft werden; immerhin darf bereits jetzt der Körper als ein neues Beispiel dafür angeführt werden, daß auch bei den einfachsten hydroaromatischen Substanzen regelmäßig optische Exaltationen auftreten, sobald eine Konjugation vorhanden ist; widersprechende Angaben sind daher auf mangelhafte Reinheit der Substanzen oder technische Schwierigkeiten bei den Bestimmungen zurückzuführen.

Das bereits erwähnte Tetrahydro-xylol von Knoevenagel wurde von diesem Forscher nach verschiedenen Methoden gewonnen, in erster Linie durch Abspaltung von Wasser aus dem 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-5 (I).


I.


II.


III.

Nach dieser Bildungsweise muß — wenn keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt — der Kohlenwasserstoff das 1.3-Dimethyl-cyclohexen-5 (II) sein, und diese Formel wird auch unserem Tetrahydroderivat zukommen, wenn die Reduktion des Chlorids und der Dihydroverbindung gemäß der Thieleschen Regel verläuft.

Der reine Kohlenwasserstoff besitzt nach Knoevenagels Beobachtungen [2] folgende Konstanten:

$Sdp._{760} = 124-125^0$ (korr.). $d_4^{20} = 0.799$. $n_D^{20} = 1.442$. $E\Sigma_D = + 0.03$.

Daß wir an unseren Präparaten etwas höhere Werte gefunden haben, beruht wahrscheinlich darauf, daß sie nicht völlig frei von Dihydroderivat waren. Darauf deuten auch zum Teil die Analysen hin, die wiederholt etwas zu niedrige Werte für Wasserstoff ergaben.

Eine Beimengung des isomeren Tetrahydroxylols III kommt weniger in Betracht, da seine Entstehung weniger wahrscheinlich ist; auch wird diese Verbindung vermutlich fast die gleichen physikalischen Konstanten besitzen wie das Isomere.

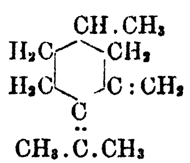
[1] Vergl. diese Berichte 42, 2410 [1909].
[2] Ann. d. Chem. 297, 166 [1897].

Ein Versuch, bei dem zunächst der Kohlenwasserstoff C_8H_{12} isoliert und dieser dann mit Natrium und Alkohol bei 70—80° weiter reduziert wurde, lieferte ein Präparat, das seinen physikalischen Eigenschaften nach zu etwa drei Vierteln aus Tetrahydroxylol und zu einem Viertel aus Dihydroxylol bestand. Um durch nochmalige Behandlung mit Alkohol und Natrium die Reduktion vollständig zu machen, reichte die Menge des Präparats nicht aus.

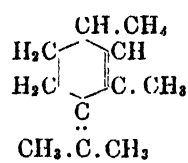
Im Anschluß an diese Versuche haben wir begonnen, das Verhalten des 1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexens-3 (vergl. die erste dieser drei Mitteilungen) gegen nascierenden Wasserstoff zu prüfen.

Es ergab sich, daß auch dieser Kohlenwasserstoff bei der Behandlung mit Natrium und heißem Alkohol leicht Wasserstoff anlagert. Ob dabei, wie die optischen Werte vermuten lassen, ähnlich wie bei der Reduktion des Chlor-isoterpinolens, in einem Teil der Moleküle entgegen der Thieleschen Regel die semicyclische Doppelbindung erhalten bleibt, also ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe entsteht, muß noch durch weitere Versuche festgestellt werden. Über die Reduktion jenes Methenderivates soll daher erst später berichtet werden.

Umgekehrt konnte bereits früher im hiesigen Institut die Angabe von Rupe und Emmerich[1]) bestätigt werden, daß sich der Kohlenwasserstoff



oder



[2])

mit Natrium und Alkohol — es wurde hier Äthyl- statt Amylalkohol angewendet — selbst in der Siedehitze nicht reduzieren läßt.

Man findet mithin bei hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Äthylenverbindungen alle Stufen der Reduzierbarkeit: von leichter Aufnahme nascierenden Wasserstoffs bis zur völligen Indifferenz. Dies erinnert an die Beobachtungen von Klages[3]) in der Gruppe der Styrole, denn auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials konnte dieser Forscher feststellen, daß die Reduzierbarkeit von Styrolderivaten aller Art in gesetzmäßiger Weise abhängt von der Zahl, Art und Verteilung der Radikale, die an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen der Seitenkette haften.

[1]) Diese Berichte **41**, 1753 [1908].

[2]) Vergl. Auwers und Eisenlohr, diese Berichte **43**, 880 [1910].

[3]) Vergl. z. B. diese Berichte **36**, 3584 [1903]; **37**, 1721, 3987 [1904].

Nach den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen kann man allerdings die für das Verhalten der Styrole gültigen Regeln nicht einfach auf die hydroaromatischen Verbindungen übertragen; aber daß auch bei diesen Körpern Art und Gruppierung der Seitenketten von wesentlichem Einfluß auf ihre Reduzierbarkeit sind, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit vermuten.

Experimentelles.

1.3-Dimethyl-5-chlor-cyclohexadien-3.5.

Als Beispiel für die Darstellung des Körpers diene folgender Versuch:

46 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid übergoß man mit 25 g niedrig siedendem Petroläther und gab allmählich unter Umschütteln und Kühlen durch Eiswasser 25 g Dimethyl-cyclohexenon hinzu. Dann wurde die Masse noch 2—3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, bis alles Pentachlorid verschwunden war. Man goß nun auf Eis, schüttelte 1/4 Stde. kräftig durch und fügte dann Äther hinzu. Die ätherische Lösung wurde erst 10 Min. mit Sodalösung, dann ebenso lange mit Salzsäure und schließlich wieder mit Soda und mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillierte man den Äther ab und rektifizierte das Produkt im Vakuum. Aus 2×25 g Keton wurden 29 g Chlorid vom Sdp. 65—85° und 5 g vom Sdp. 85—95° erhalten. Ein mit den gleichen Mengen in derselben Weise durchgeführter Versuch lieferte dagegen das in der Einleitung erwähnte Produkt vom Sdp. 68—70° (17 mm).

Die Produkte mehrerer Versuche wurden schließlich zusammen durch weitere Rektifikation im Vakuum gereinigt. Die Ausbeute an hinreichend reinem Produkt betrug 60—70 % des angewandten Ketons.

Trotz ihres unscharfen Siedepunktes besaßen die Präparate die richtige Zusammensetzung, wie die folgenden Analysen zeigen, zu denen Proben verschiedener Darstellungen verwendet wurden.

0.2514 g Sbst. (Sdp. 72—80° [19 mm]): 0.6204 g CO_2, 0.1669 g H_2O. — 0.1644 g Sbst. (Sdp. 68—70° [17 mm]): 0.1644 g AgCl.

$C_8H_{11}Cl$.	Ber. C 67.4,	H 7.7,	Cl 24.9.
	Gef. » 67.3,	» 7.4,	» 24.7.

Das zweite Präparat wurde auch optisch untersucht.

$d_4^{15.4}$ = 1.0065. — n_α = 1.50022, n_D = 1.50459, n_β = 1.51626.

(n_γ konnte nicht bestimmt werden.)

	M_α	M_D	M_β
Ber. f. $C_8H_{11}Cl{\mid}^{\!\!-}_2$.	40.74	40.98	—
Gef.	41.65	41.96	42.78
EM	+ 0.91	+ 0.98	—
EΣ	+ 0.64	+ 0.69	—

1.3-Dimethyl-cyclohexadien-3.5.

Genauer untersucht wurden folgende Präparate:

I. 5 g Chlorid in 100 g Äther, der mit Wasser gesättigt war, wurden anfangs mit scheibenförmigem Natrium behandelt. Da jedoch das Chlor auf diese Weise nur langsam herausgenommen wurde, preßte man noch Natriumdraht hinein, so daß im ganzen etwa 30 g Natrium vorhanden waren. Auch wurden noch im Laufe von 3 Stdn. 600—700 ccm feuchter Äther zugegeben. Am nächsten Morgen destillierte man den Äther ab und rektifizierte den Rückstand. Nach einem Vorlauf von wenigen Tropfen ging die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs bei 124—126° (756 mm) über.

II. 15 g Chlorid blieben mit 60 g Natriumdraht und 1400 ccm feuchtem Äther über Nacht stehen. Bei der Destillation des entstandenen Kohlenwasserstoffs im Wasserstoffstrom ging die Hauptmenge (4 ccm) bei 126—129.5° (754 mm) über, der Rest — von 129.5—132° (754 mm) — war nicht ganz chlorfrei. Die erste Fraktion wurde nochmals über Natrium destilliert: a) 126.8—128°, b) 128—130° (754 mm).

III. Ein analoger Versuch wurde mit 25 g Chlorid, 100 g Natrium und 2050 g feuchtem Äther ausgeführt. Gewonnen wurden 10 g Kohlenwasserstoff, die zwischen 126.6° und 132.5° übergingen. Untersucht wurde die erste Fraktion (126.6—128°) und die dritte (130—132.3°). Der Druck betrug 754 mm.

Analysen.

Präparat I: 0.1325 g Sbst.: 0.4281 g CO_2, 0.1344 g H_2O.
» II: 0.1599 » » : 0.5194 » » , 0.1636 » » .
» III: 0.1744 » » : 0.5697 » » , 0.1816 » » .
C_8H_{12}. Ber. C 88.9, H 11.1.
Gef. » 88.1, 88.6, 89.1, » 11.3, 11.4, 11.6.

Physikalische Konstanten.

I. $d_4^{16.2} = 0.8272$. — $n_\alpha = 1.47052$, $n_D = 1.47466$, $n_\beta = 1.48476$, $n_\gamma = 1.49367$ bei 16.0°.

II. a) $d_4^{18.4} = 0.8205$. — b) $d_4^{18.0} = 0.8221$.
a) $n_\alpha = 1.46561$, $n_D = 1.46946$, $n_\beta = 1.47939$, $n_\gamma = 1.48821$ bei 18.9°.
b) $n_\alpha = 1.46719$, $n_D = 1.47103$, $n_\beta = 1.48096$, $n_\gamma = 1.48978$ bei 18.7°.

III. a) $d_4^{19.7} = 0.8189$. — b) $d_4^{19.8} = 0.8229$.
a) $n_\alpha = 1.46493$, $n_D = 1.46877$, $n_\beta = 1.47850$, $n_\gamma = 1.48725$ bei 19.5°.
b) $n_\alpha = 1.46828$, $n_D = 1.47212$, $n_\beta = 1.48214$, $n_\gamma = 1.49096$ bei 19.7°.

		M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{12} $\overline{2}$.		35.83	36.03	—	—	1.20
Gef.	I.	36.49	36.76	37.43	38.01	1.52
	II. a)	36.48	36.74	37.40	37.99	1.51
	II. b)	36.53	36.78	37.45	38.03	1.50
	III. a)	36.48	36.74	37.39	37.99	1.49
	III. b)	36.53	36.79	37.46	38.04	1.51

Um auch auf chemischem Wege das Vorhandensein von zwei Doppelbindungen in dem Kohlenwasserstoff nachzuweisen, sättigten wir die essigsaure Lösung eines dieser Präparate unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff und ließen das Gemisch 1 Tag im Eisschrank stehen. Die Flüssigkeit wurde alsdann auf Eis gegossen, die Säure durch Soda abgestumpft, und das Reaktionsprodukt darauf in üblicher Weise isoliert und gereinigt. Unter einem Druck von 16 mm gingen etwa drei Viertel von 93—97° über. Zwei Chlorbestimmungen ergaben beide 38.3 % Chlor, während sich für $C_8H_{14}Cl_2$ 39.2 % Chlor berechnen. Es lag also annähernd reines Dichlorid vor.

1.3-Dimethyl-cyclohexen-4.

Darstellung der untersuchten Präparate:

I. Zu einer Lösung von 50 g Chlor-dihydroxylol in 2 l feuchtem Äther wurden 200 g Natrium in Drahtform gegeben. Anfangs kühlte man den Kolben durch Eiswasser, später ließ man ihn bei Zimmertemperatur stehen, gab von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu und schüttelte dabei kräftig um. Nach 8 Tagen wurde die Lösung durch ein Faltenfilter gegossen und die großen Mengen fein zerteilter Natriumreste ein paar Male mit Äther abgespült. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben nur ungefähr 12 ccm Kohlenwasserstoff, da sich ein Teil mit dem Äther verflüchtigt hatte, ein anderer im Natriumschlamm zurückgehalten wurde. Es wurden drei Fraktionen: von 125—128°, von 128—130° und von 130—133° (764 mm) aufgefangen. Die zweite, die größte, wurde optisch untersucht (a); darauf nochmals rektifiziert — $Sdp._{764}$ = 125—126° — und wiederum untersucht (b). Von diesem zweiten Destillat wurden auch zwei Analysen ausgeführt.

II und III. Bei diesen Versuchen löste man das Chlorid in der etwa 20-fachen Menge absolutem Alkohol auf und trug die doppelte Gewichtsmenge Natrium in feinen Scheiben so rasch ein, daß der Alkohol andauernd in schwachem Sieden verblieb. Die Flüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen und dann das Reduktionsprodukt in der gewöhnlichen Weise isoliert.

Das erste Mal bekam man ein Produkt (II), das bei der zweiten Destillation über Natrium unter einem Druck von 743 mm bei 124—127° überging und bei der Behandlung mit Salzsäuregas in Eisessig ganz überwiegend ein Monochlorid lieferte — gef. 25.0 % Cl, statt ber. 24.0 % Cl —, jedoch nach zwei Verbrennungen noch etwas Dihydroxylol enthielt.

Deshalb wurde bei dem zweiten Versuch das zunächst erhaltene Produkt nochmals in der gleichen Weise reduziert. Das so gewonnene Präparat (III) lieferte bei der optischen Prüfung befriedigende Werte.

Analysen:

Präparat Ib:	0.1585 g Sbst.:	0.5090 g CO_2,	0.1814 g H_2O.
	0.1581 » » :	0.5045 » » ,	0.1755 » » .
Präparat II:	0.1521 » » :	0.4872 » » ,	0.1630 » » .
	0.1900 » » :	0.6080 » » ,	0.2066 » » .

C_8H_{14}. Ber. C 87.3, H 12.7.
Gef. » 87.6, 87.0, 87.4, 87.3, » 12.8, 12.4, 12.0, 12.2.

Physikalische Konstanten:

I. a) $d_4^{20.6} = 0.8065$. — b) $d_4^{19.4} = 0.8062$.

a) $n_\alpha = 1.44784$, $n_D = 1.45083$, $n_\beta = 1.45801$, $n_\gamma = 1.46413$ bei 20.6°.

b) $n_\alpha = 1.44634$, $n_D = 1.44933$, $n_\beta = 1.45642$, $n_\gamma = 1.46255$ bei 20.2°.

II. $d_4^{18.1} = 0.8101$. — $n_\alpha = 1.45014$, $n_D = 1.45372$, $n_\beta = 1.46078$, $n_\gamma = 1.46728$ bei 18.0°.

III. $d_4^{18.4} = 0.8074$. — $n_\alpha = 1.44793$, $n_D = 1.45082$, $n_\beta = 1.45800$, $n_\gamma = 1.46390$ bei 17.0°.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{14}	36.20	36.43	—	—	1.05
Gef. I. a	36.54	36.75	37.26	37.69	1.15
Gef. I. b	36.47	36.68	37.18	37.61	1.14
Gef. II.	36.53	36.78	37.27	37.73	1.20
Gef. III.	36.45	36.66	37.16	37.57	1.12

Greifswald, Chemisches Institut.

482. D. Vorländer: Verhalten der Salze organischer Säuren beim Schmelzen.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Anlaß, das Verhalten von Salzen beim Schmelzen zu prüfen, gaben die Untersuchungen, durch welche die Beziehungen zwischen den krystallinisch-flüssigen Eigenschaften und der chemischen Konstitution der aromatischen Verbindungen aufgedeckt wurden[1]). Auch die aliphatischen Verbindungen sollten diesen Beziehungen untergeordnet werden.

Gemeinsam mit R. Wilke und M. E. Huth habe ich die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Fettsäuren, auch einige Fettsäureester, Alkohole und Ketone abgesucht, doch wir konnten dabei keine krystallinisch-flüssigen Phasen finden, wenigstens keine von der Art, wie sie zuerst F. Reinitzer[2]) in den Cholesterinestern und Gattermann[2]) in den Azoxyphenoläthern kennen

[1]) Diese Berichte **39**, 803 [1906]; **40**, 1415, 1966, 1970, 4527 [1907]; **41**, 2033 [1908]; Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 357 [1906]; **61**, 166 [1907].

[2]) Monatsh. f. Chem. **9**, 421 [1888]. Diese Berichte **23**, 1738 [1890].

gelehrt haben. Hrn. Prof. F. Krafft verdanken wir die Sendung einer stattlichen Zahl wertvoller Präparate von aliphatischen Kohlenwasserstoffen [1]).

Die aliphatischen Verbindungen von höherem Kohlenstoffgehalt haben im kr.-festen Zustande eine weiche, wachsartige Konsistenz, und die Krystalle werden mit kleinen Mengen von Lösungsmitteln so weich und biegsam, daß man zweifeln kann, ob sie fest oder flüssig sind. Mitunter nehmen sie sogar die Formen der flüssigen Krystalle an, aber es fehlt den Substanzen immer ein wesentliches Merkmal: der doppelte Schmelzpunkt, d. h. die beiden Übergangspunkte, welche die amorph-fl., kr.-fl., und kr.-feste Phase von einander trennen.

1. Salze der Fettsäuren mit normaler Kette.

(Bearbeitet mit R. Wilke und M. E. Huth.)

Wir nahmen daher unseren Ausgang von den Salzen der Fettsäuren, unter welchen bisher als einzige Vertreter aliphatischer kr.-fl. Substanzen die Alkalisalze der Ölsäure zuerst von Quincke [2]), stearinsaures Kalium und Natrium von Adami und Aschoff [3]) beschrieben worden sind.

Da die Alkalisalze dieser höheren Fettsäuren deutlich enantiotrop kr.-fl. sind, essigsaures Natrium aber sicherlich nur einfach amorph schmilzt und keine kr. Flüssigkeit gibt, so mußte zwischen den beiden eine Grenze liegen. Wir gingen also, um die Grenze zu finden, von dem stearinsauren Natrium abwärts, konnten die Beobachtungen von Adami und Aschoff bestätigen, erkannten auch bei den Salzen der Erucasäure, Elaidinsäure und Stearolsäure kr.-fl. Phasen, kamen dann zu den Alkalisalzen der Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure usw. und fanden, daß Kalium- oder Natriumsalze der homologen Fettsäuren von der Stearinsäure abwärts bis zur Buttersäure einen doppelten Schmelzpunkt haben und enantiotrop krystallinisch-flüssig sind. Die gesuchte Grenze liegt bei der Buttersäure und Isobuttersäure.

---

[1]) Oktadecan, Nonadecan, Eikosan, Heneikosan, Dokosan, Hentriakontan, Dotriakontan, Tritriakontan. — Dotriakontan aus Paraffin erstarrte und schmolz (im Gegensatz zu den synthetischen aus Cetyljodid) stufenweise und bestand aus einer Mischung von 2 Kohlenwasserstoffen. Ferner sind geprüft: Cerotinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Erucasäure, Elaidinsäure, Undecylensäure, Stearolsäure, Stearinsäureäthylester, Fette, Mono- und Distearin, Lauron, Myriston, Palmiton, Stearon, Pentadecyl-*p*-tolylketon, Heptadecyl-*p*-tolylketon (Krafft), Cetylalkohol, Myricylalkohol.

[2]) Wied. Ann. **53**, 613 [1894]. [3]) Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1848.

Tabelle 1.

Salze der	Natrium	Kalium	Rubidium	Caesium	Thallium
Essigsäure	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl. 2 festePhasen enantiotr.	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Propion-säure	nicht kr.-fl. 2festePhasen	nicht kr.-fl. 2 festePhasen	nicht kr.-fl. 2 festePhasen enantiotr.	nicht kr.-fl. 2 festePhasen enantiotr.	nicht kr.-fl. 2 festePhasen enantiotr.
Isobutter-säure	an kl. Tropfen vielleicht monotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. 2 festePhasen	enantiotr. kr.-fl. 2 festePhasen	enantiotr. kr.-harzig	monotr. kr.-fl. an einzelnen Tropfen
n-Butter-säure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. 2 festePhasen	enantiotr. kr.-harzig	enantiotr. kr.-harzig	—
n-Valerian-säure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. 2 festePhasen	—	—	—
n-Capron-säure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (Bräunung)	—	—	—
n-Heptyl-säure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	—	—	—
Caprylsäure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	—	—	—
n-Nonyl-säure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (teilweise Zersetzung)	—	—	—
Caprinsäure	enantiotr. kr.-fl. (geringe Bräunung)	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	—	—	—
Laurinsäure	enantiotr. kr.-fl. (Bräunung)	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	—	—	—
Myristin-säure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl.	—	—	—
Palmitin-säure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (pseudo-isotr.)	—	—	—
Stearinsäure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl.	—	—	—
Cerotin-säure	kr.-harzig enantiotr.	kr.-harzig (?) (undeutliche	—	—	—

Unterhalb der Buttersäuren sind propionsaure, essigsaure und ameisensaure Alkalisalze nicht kr.-fl. Oberhalb der stearinsauren Salze sind cerotinsaures Kalium und Natrium wahrscheinlich in geschmolzenem Zustande enantiotrop kr.-harzig. Viele Salze sind dimorph im kr.-festen Zustande; u. a. hat wasserfreies essigsaures Rubidium 2 kr.-feste Phasen.

In der Tabelle sind die Lithiumsalze von der Essigsäure bis zur *n*-Buttersäure nicht angeführt, weil sie ohne kr.-fl. zu werden direkt erstarren oder schmelzen. Auch die ameisensauren Salze, die vergeblich geprüft wurden, sind nicht aufgenommen. Geprüft wurden ferner ohne wesentlichen Erfolg: Silber-, Cadmium, Zink-, Barium-, Calcium- und Magnesium-Salze. Stearinsaures Blei gibt eine wachsartige Masse. Palmitinsaures Kupfer ist wahrscheinlich kr.-fl. und stearinsaures Kupfer ziemlich deutlich enantiotrop kr.-fl. Die Erdalkalisalze erstarren, wenn sie sich nicht völlig zersetzen, glasig amorph. Die Zinksalze der niederen Homologen schmelzen leicht und ohne weitgehende Zersetzung, werden aber nicht kr.-fl. Wenig geeignet sind Ammoniumsalze, da sie sich, wenn der Schmelzpunkt höher liegt, andauernd zersetzen. Beim stearinsauren Tetramethylammonium wurde eine kr.-fl. Phase beobachtet, beim stearinsauren Aluminium eine Andeutung davon.

Zur Darstellung der Kalium- und Natriumsalze haben wir entweder die mit der berechneten Menge alkoholischer Lauge versetzten alkoholischen Lösungen der Säuren (Spur Phenolphtalein als Indicator) eingedunstet, oder es wurde die mit Kalium- bezw. Natriumalkoholat versetzte alkoholische Lösung der Säure mit Äther gefällt. Viele Salze sind zerfließlich. Feuchte oder krystallwasserhaltige Salze schmelzen mit dem Wasser und erstarren, ohne kr.-fl. zu werden; man muß sie für die Untersuchung entwässern. Als Lösungsmittel für die flüssigen Krystalle eignet sich eine kleine Menge einer Mischung von 2 Vol.-Teilen Alkohol und 3 Vol.-Teilen Wasser, welche die Bildung von sehr schönen, dem Azoxyzimtsäureester ähnlichen flüssigen Stäbchen und Pyramiden gestattet (z. B. bei nonylsaurem Natrium). Manche kr.-fl. Schichten werden von selbst pseudoisotrop (z. B. *n*-valeriansaures und palmitinsaures Natrium). Der Übergangspunkt zur amorphen Schmelze liegt bei den Kaliumsalzen meist viel höher als bei den Natriumsalzen, so daß man ihn nur bei raschem Erhitzen mit Gebläse erreicht, bevor die Salze sich zersetzen und stark bräunen. Die Natriumsalze sind dagegen fast alle etwas beständiger beim Schmelzen und zur Beobachtung besser geeignet als alle anderen. Aus diesem Grunde haben wir von der Untersuchung der Rubidium-, Caesium- und Thalliumsalze bei den höheren Fettsäuren einstweilen Abstand genommen. Daß die meisten von ihnen kr.-fl. sind, kann man voraussagen. Die krystallinischen Flüssigkeiten aus den Salzen der niederen Fettsäuren erscheinen etwas dünner flüssig, als die der höheren Homologen. Die Zähigkeit ist jedoch an den leichtest beweglichen anisotropen Schmelzen recht groß (etwa wie beim Azoxybenzoesäure- und -zimtsäureäthylester) und sehr abhängig von der Temperatur und der Reinheit der Salze. Geringe Zusätze freier Fettsäure sind

von Einfluß auf die Zähigkeit und auf das Existenzgebiet der krystallinischen Flüssigkeit. Pseudomorphosen der flüssigen Krystalle geben u. a. capronsaures und heptylsaures Natrium im kr.-festen Zustande.

Von den Salzen ungesättigter Fettsäuren ist allyl-essigsaures Natrium eines der besten und beständigsten Demonstrationspräparate; es ist ziemlich beweglich als doppelbrechende Flüssigkeit, leicht schmelzbar und hat 2 kr.-feste Phasen, während crotonsaures und sorbinsaures Natrium oder Kalium sich beim Erhitzen völlig zersetzen. Auch allylessigsaures Kalium bildet schöne flüssige Krystalle, zersetzt sich aber beim Erhitzen stärker als das Natriumsalz; das kr.-fl. Rubidiumsalz ist mit seinem höheren Schmelzpunkt noch zersetzlicher als die anderen Salze. Geradkantige, flüssige Stäbchen liefert das sehr beständige undecylensaure Natrium. Acrylsaures Kalium ist nicht kr.-fl.; das Natriumsalz zersetzt sich. Kalium- und Natriumsalze der Undecylensäure, Elaidinsäure und Erucasäure sind enantiotrop kr.-fl.; der Übergang zu den festen Krystallen wird bei den letzteren Säuren durch Pseudomorphosen unscharf. Noch unschärfer ist das Bild bei den stearolsauren Salzen, welche allmählich erweichen bezw. wieder fest werden, so daß man meinen konnte, die festen Krystalle wären flüssige Krystalle, die durch Abkühlung ein Maximum der inneren Reibung erreicht haben. An linolsauren und linolensauren Alkalisalzen haben Vorländer und Bedford kr.-fl. Phasen gefunden.

2. Salze der Fettsäuren mit verzweigter Kette.
(Bearbeitet mit M. E. Huth.)

Daß das verhältnismäßig »kurze« *n*-buttersaure Natrium und das isobuttersaure Kalium kr.-fl. sind, widerspricht der Theorie von der linearen Struktur, wie sie für die aromatischen kr.-fl. Verbindungen früher von mir entwickelt wurde. In den Salzen betätigt sich bei der Erzeugung des kr.-fl. Zustandes ein Faktor, der nicht in der räumlichen Gestalt des Moleküls gelegen ist. Jedoch die Gestalt des Moleküls ist dabei nicht gleichgültig. Stellt man die lange Reihe der enantiotrop fl.-kr. Natriumsalze mit normaler Kette von Tabelle I neben die Natriumsalze mit verzweigten Ketten von Tabelle II, so erkennt man, daß die Verzweigung wenigstens bei den Natriumsalzen eine Bedeutung hat. Auch innerhalb der verzweigten Reihe sind Natriumsalze mit möglichst langer Kette bei Isopropylessigsäure, Isobutylessigsäure, Isoamylessigsäure regelmäßig enantiotrop stärker kr.-fl., als die isomeren Ketten der dialkylierten Essigsäuren und der Trimethylessigsäure. Bei den Kaliumsalzen scheint allerdings die verschiedene Verzweigung der Kette nicht von wesentlichem Einfluß zu sein. Äußerst verzweigte Moleküle wie Diallylessigsäure, Äthylpropylessigsäure, *akt.* Valeriansäure geben in ihren Kaliumsalzen enantiotrop krystallinische Flüssigkeiten; ja sogar trimethylessigsaures Kalium ist

enantiotrop kr.-fl. Das Existenzgebiet der kr.-fl. Phase ist bei den verzweigten Ketten oft größer als bei den normalen Ketten (vergl. Abschnitt 6).

Der Unterschied zwischen Natrium- und Kaliumsalzen im kr.-fl. Zustand erinnert an den Gegensatz, der bei den festen Salzen krystallographisch bekannt ist. Rubidiumsalze sind enantiotrop kr.-fl. wie die Kaliumsalze und stehen diesen näher als den Natriumsalzen (vergl. Tabelle II).

α-Oxybuttersaures Kalium und Natrium zersetzen sich beim Schmelzen; α-oxyisobuttersaures Kalium und lävulinsaures Natrium und Kalium wurden vergeblich geprüft. Ricinolsaures Natrium gibt eine weiche, doppeltbrechende Masse, die beim Erkalten ohne Strukturänderung wachsartig erstarrt.

Von den Alkalisalzen der zwei- und mehrbasischen Säuren zersetzen sich beim Erhitzen und Schmelzen: bernsteinsaures Natrium, maleinsaures Natrium, azelainsaures Natrium, sebacinsaures Natrium und Kalium, korksaures Natrium, aconitsaures Natrium und tricarballylsaures Natrium. Brenzweinsaures Natrium und n-pimelinsaures Kalium schmelzen und erstarren, ohne kr.-fl. zu werden. Bei azelainsaurem und sebacinsaurem Natrium wurden besonders nach Zusatz überschüssiger Azelainsäure bezw. Sebacinsäure kr.-fl. Phasen beobachtet; doch ist möglich, daß diese von den durch Zersetzung entstandenen Salze der Monocarbonsäuren herstammen. Die freien Dicarbonsäuren sind nicht kr.-fl.

3. Salze aromatischer Säuren.

(Bearbeitet mit M. E. Huth.)

Wenn der Salzcharakter bestimmend für den kr.-fl. Zustand sein kann, so müssen sich viele kr.-fl. Substanzen auch unter den Salzen aromatischer Säuren befinden. Dies ist wirklich der Fall. In überraschender Weise sind die verschiedenartigen aromatischen Carbonsäuren, deren Struktur den früher für die freien Säuren, für Säureester, Arylidenamine, Azo- und Azoxyverbindungen aufgestellten Regeln in keiner Weise genügen, in Form der Salze dennoch kr.-fl. Die Benzoesäure gehört zu den besten Vertretern. Sie selbst ist nicht kr.-fl.; benzoesaures Lithium, Natrium und Kalium aber sind enantiotrop kr.-fl.

Die flüssigen Krystalle dieser benzoesauren Salze sind ziemlich beweglich und bilden Stäbchen, die zu Tropfen zusammenlaufen. Auch benzoesaures Rubidium schmilzt kr.-fl.; der Übergang zur amorphen Schmelze ist aber nicht zu erreichen, weil bei der hohen Temperatur totale Zersetzung eintritt. Zur mikroskopischen Beobachtung der hochschmelzenden Salze muß man kleine Mengen der Substanz anwenden und auf Objektträger von Quarzglas rasch mit Gebläse erhitzen. Langsames Anheizen begünstigt die Zersetzung. Durch weitgehende Zersetzung, Gasentwicklung und Blasenbildung wird die Beobachtung erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht. Zum Schutz des Objektivs gegen Erhitzung dient ein den Objektträger umgebender Rahmen von Asbest oder von Eisenblech.

Tabelle II

Salze der	Natrium	Kalium
Isovaleriansäure (aus Amylalkohol)	enantiotr. kr.-fl., enthält *akt.* Valeriansäure	enantiotr. kr.-fl., enthält *akt.* Valeriansäure, gibt stellenweise Farben wie Methyl-äthyl-essigsäure
Isopropyl-essigsäure (synthet.)	enantiotr. kr.-fl., zerfließlich	enantiotr. kr.-fl., gibt nicht die Farben der Methyl-äthyl-essigsäure
d-Valeriansäure (*akt.* Methyl-äthyl-essigsäure)	nicht kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl., sehr zerfließlich, gibt charakter. Farben zwischen + Nikols: beim Erhitzen blau, beim Erkalten braun und gelb
Methyl-äthyl-essigsäure (inakt.)	nicht kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl., gibt dieselben Farben, wie das aktive Salz
Trimethyl-essigsäure	nicht kr.-fl., 2 enantiotr. kr.-feste Phasen	enantiotr. kr.-fl.
Isocapronsäure (Isobutyl-essigsäure)	enantiotr. kr.-fl., 2 enantiotr. kr.-feste Phasen	enantiotr. kr.-fl.
Methyl-propyl-essigsäure	nicht kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl., Rubidiumsalz ist enantiotr. kr.-fl.
d-Capronsäure	kaum kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl., keine Farberscheinungen wie bei *d*-Valeriansäure
Diäthyl-essigsäure	nicht kr.-fl., sehr zerfließlich	enantiotr. kr.-fl., Rubidiumsalz ist enantiotr. kr.-fl., Thalliumsalz nicht kr.-fl.
Isoamyl-essigsäure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (großes Existenzgebiet)
Äthyl-propyl-essigsäure	wahrscheinlich enantiotr. kr.-fl. (unscharfe Übergänge)	enantiotr. kr.-fl., sehr zerfließlich
Dimethacrylsäure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl.
Hexahydro-benzoesäure	monotr. kr.-fl. (Bräunung)	enantiotr. kr.-fl., Rubidiumsalz ist enantiotr. kr.-fl.
Di-*n*.-propyl-essigsäure	nicht kr.-fl.	kr.-fl. (unscharfe Übergänge)
Diallyl-essigsäure	enantiotr. kr.-fl. (zersetzlich)	enantiotr. kr.-fl.

Die einzelnen Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt. Beziehungen zur chemischen Struktur lassen sich daraus nicht ableiten. Am leichtesten zu beobachten wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes sind hydrozimtsaures Natrium und mandelsaures Natrium; bei letzterem kommen an den flüssigen Krystallen zwischen gekreuzten Nikols Interferenzfarben zu Tage, die besonders schön bei den aktiven Salzen, doch auch bei vielen inaktiven Salzen (*m*-brombenzoesaures Natrium) zu sehen sind.

Hr. Prof. R. Fittig[1]) war so freundlich, mich auf Beobachtungen hinzuweisen, die er bei dem phenyl-α,β-crotonsauren Barium gelegentlich gemacht hat: das Salz bildet beim Eindampfen der wäßrigen Lösung eine schleimige, fadenziehende, stark lichtbrechende Masse. Ich fand, daß die Masse nicht deutlich doppelbrechend ist; die trocknen, festen, anisotropen Krystalle des Salzes erweichen aber beim Erhitzen und geben dann eine zähe, anisotrope Masse. Die glänzenden, durchsichtigen Harze, die man beim Abdunsten vieler Alkalisalze erhält, sind gewöhnlich wasserhaltig und nicht doppeltbrechend.

4. Salze substituierter Benzoesäuren.

Einen Beweis für die relative Unabhängigkeit der »Salzwirkung« von der chemischen Struktur kann man aus dem Vergleich der *ortho*-, *meta*-, *para*-Derivate der Benzoesäure entnehmen. Während bei den nicht haloiden kr.-fl. Substanzen der überragende Einfluß der *para*-Substitution an sehr vielen Beispielen mit Sicherheit festgestellt ist[2]), kann man bei den Salzen die kr.-fl. Substanzen nicht nur unter den *para*-Derivaten, sondern auch unter den *ortho*- und *meta*-Verbindungen finden[3]). *meta*- und *para*-Substitutionsprodukte sind beide enantiotrop kr.-fl. Gewisse Einflüsse der chemischen Struktur mögen bei den Salzen noch vorhanden sein, denn die *ortho*-Verbindungen sind monotrop im Gegensatz zu den *meta*- und *para*-Derivaten.

Die kryst. Flüssigkeiten aus Salzen der Benzoesäure, der Toluylsäuren und der Halogenbenzoesäuren sind in der Mehrzahl dünner flüssig, als die aus den Salzen der höheren Fettsäuren von C_6 an

[1]) Ann. d. Chem. **283**, 302.

[2]) a. a. O.; ferner Dissertation von P. Nausen (1907), J. Hulme (1907), Meye (1908), Bertleff (1908), Gahren (1908), Wolferts (1909), Reichardt (1909), R. Wilke (1909), W. Kasten (1909), M. E. Huth (1909), E. Froelich (1910), Janecke (1910).

[3]) Nach Versuchen von H. Stoltzenberg sind *ortho*-, *meta*- und *para*-Nitrobenzoyl-cholesterin enantiotrop kr.-fl. Das Existenzgebiet steigt von 5° auf 35° und ist in der *para*-Verbindung mit 108° am höchsten.

Tabelle III.

Salze der	Natrium	Kalium
Benzoesäure	enantiotr. kr.-fl. (ziemlich beständig) Lithium enantiotr., kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (geringe Zersetzung) Rubidium kr.-fl.
Phenyl-essigsäure	nicht kr.-fl. (schmilzt leicht)	vielleicht schwach monotr. kr.-fl., 2 kr.-feste Ph. (Thallium nicht kr.-fl. Rubidium und Caesium monotr. kr.-fl.)
Diphenyl-essigsäure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (Pseudomorphose)
Dibenzyl essigsäure	enantiotr. kr.-fl. (Pseudomorphose)	monotr. kr.-fl.
Diphenylen-essigsäure	zersetzt sich	schmilzt zu hoch
Hydrozimtsäure	enantiotr. kr.-fl. (schmilzt leicht)	sehr schwach enantiotr. kr.-fl. oder monotr. kr.-fl.
β,β-Diphenyl-propionsäure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (zähflüssig)
Zimtsäure	vielleicht kr.-fl (Zersetzung u. Bräunung)	—
Phenyl-propiolsäure	zersetzt sich	zersetzt sich
α-Methyl-zimtsäure	enantiotr. kr.-fl (geringe Zersetzung)	enantiotr., kr.-fl. (Kupfer-Salz nicht kr.-fl. schmilzt unzersetzt)
Phenyl-isocrotonsäure	enantiotr. kr.-fl. (zersetzlich)	enantiotr. kr.-fl. (zersetzlich)
Cinnamenyl-acrylsäure	zersetzt sich	zersetzt sich
α-Naphthoesäure	enantiotr. anisotr. zähe Masse	kr.-fl.
β-Naphthoesäure	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)
Phenoxyl-essigsäure	monotr. kr.-fl. Lithium-Salz vielleicht kr.-fl.	nicht kr.-fl. Thalliumsalz nicht kr.-fl.
p-Nitro-äthylzimtsäure	enantiotr. kr.-fl., schmilzt leicht (Pseudomorphose)	kr.-fl., wahrscheinlich monotr. (Zersetzung)
δ-Benzal-lävulinsäure	weiche, anisotr. Masse, erhärtet beim Abkühlen	—
Anissäure und Vanilinsäure	zersetzen sich	—
Piperinsäure	verkohlt	verkohlt
β,γ-Hydropiperinsäure	nicht kr.-fl.	zersetzt sich
α,β-Hydropiperinsäure	nicht kr.-fl. (Zersetzung)	zersetzt sich
r-Mandelsäure	enantiotr. kr.-fl. (schmilzt leicht) Interferenzfarben	schmilzt kr.-fl. und amorph. erstarrt zu weicher, anisotr. Masse, die allmählich erhärtet;
d-Mandelsäure	enantiotr. kr.-fl., Interferenzfrb., kein Pleochr.	schmilzt unter Zersetzung vielleicht kr.-fl.
l-Mandelsäure	enantiotr. kr.-fl., Interferenzfrb., kein Pleochr.	schmilzt unter Zersetzung vielleicht kr.-fl.

aufwärts. Die handlichsten aromatischen Salze mit niedrigem Schmelzpunkt sind *m*-toluylsaures Natrium und *m*-brom-benzoesaures Natrium; ersteres ist sehr beständig, letzteres zersetzt sich ein wenig in der Hitze. Die flüssigen Krystalle dieser Salze bieten Wachstumsformen und Polarisationsfarben, wie sie kaum bei den besten Präparaten unter den kr.-fl. Zimtsäureestern zu finden sind.

Tabelle IV.

Salze der	Chlor-benzoesäuren	Brom-benzoesäuren	Jod-benzoesäuren	Methyl-benzoesäuren	Nitro-benzoesäuren
Ortho					
Natrium	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	monotr. kr.-fl.	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.
Kalium	monotr. kr.-fl.	monotr. kr.-fl.	monotr. kr.-fl.	monotr. kr.-fl.	monotr. kr.-fl.
Rubidium	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	—	—
Caesium	nicht kr.-fl.	nicht kr.-fl.	—	—	—
Meta					
Natrium	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (Interferenz-farben)	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	enantiotr. kr.-fl. pseudo-isotrop.	nicht kr.-fl. zwei feste Phasen
Kalium	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	enantiotr. kr.-fl. (Bräunung)	nicht kr.-fl. zwei feste Phasen
Rubidium	—	enantiotr. kr.-fl.	—	—	—
Caesium	—	enantiotr. kr.-fl. oder zwei feste Phasen	—	—	—
Thallium	—	monotr. kr.-fl.	—	—	—
Lithium	—	enantiotr. kr.-fl.	—	—	—
Para					
Natrium	enantiotr. kr.-fl.	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	enantiotr. kr. harz. oder 2 feste Phasen	nicht kr.-fl. (Zersetzung)
Kalium	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	kr. zähflüssig (Zersetzung)	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	enantiotr. kr.-fl. (Zersetzung)	monotr. kr.-fl.

5. Salze der Phenole.
(Bearbeitet mit M. E. Huth.)

Die »Salzwirkung« ist nicht auf die Salze der Carbonsäuren beschränkt, sondern sie erstreckt sich auch auf Phenolate. Das Phenolkalium selbst ist allerdings zu zersetzlich zur Beobachtung, aber bei *o*-Nitro-phenolkalium und bei *p*-Nitro-phenolkalium haben wir anisotrope Schmelzen beobachtet. *p*-Nitro-phenolkalium bildet eine gelbe und eine orangerote, feste, wasserfreie Modifikation. Das krystallwasserhaltige Salz sieht gelb aus und wird nach dem Entwässern in der Hitze orangerot, in der Kälte orangefarbig. Es schmilzt wasserfrei direkt amorph. Beim Erkalten der amorphen Schmelze kommt die kr.-fl. Phase in hübschen Stäbchen heraus, darauf folgt die gelbe feste Form, die sich beim Anwärmen mit scharfem Übergang in die orangerote feste Form umwandelt. Durch Überhitzung wird die amorphe Schmelze zersetzt. Die Schmelze aus dem zinnoberroten, entwässerten *o*-Nitro-phenolkalium ist etwas beständiger, die kr.-fl. Phase aber nicht so schön, wie bei der *para*-Verbindung. Alkoholate und Glycerate zersetzen sich beim Erhitzen und haben keinen Schmelzpunkt. Die freien Nitrophenole und Halogenphenole sind nicht kr.-fl.

Tabelle V.

	Natrium	Kalium
o-Nitro-phenol	zersetzt sich	kr.-fl. monotr. (?)
m-Nitro-phenol	verpufft	verkohlt
p-Nitro-phenol	nicht kr.-fl. feste gelbe Phasen in der Hitze rot	monotr. kr.-fl. zwei feste Phasen gelb und orangerot
p-Chlor-phenol	nicht kr.-fl. (Zersetzung)	—

6. Schmelzpunktsbestimmungen.
(Beobachtungen von M. E. Huth.)

Der Bestimmung des Existenzgebietes von enantiotr. kr.-fl. Salzen stehen Schwierigkeiten entgegen, die in der Zerbrechlichkeit der Salze und in der Beobachtung der Übergangspunkte liegen. Je langsamer man erhitzt, um so mehr zersetzt sich das Salz. Der erste Schmelzpunkt, der Übergang kr.-fest → kr.-fl., ist schlecht zu beobachten, weil an der trüben Masse das vorläufige Sintern schwer von dem eigentlichen Schmelzen zu unterscheiden ist. Der zweite Schmelzpunkt ist ebenfalls schwer zu erkennen, weil Zersetzungsprodukte die

klare Schmelze trübe machen. Unter dem Polarisationsmikroskop zwischen + Nikols sind die Übergänge zwar genau zu erkennen, aber hier ist die Temperaturbestimmung äußerst unsicher.

Wir benutzten bei niedriger schmelzenden Salzen ein Schmelzröhrchen mit eingeschobenem capillarem Rührer von Glas oder Platindraht, bei höher schmelzenden Salzen die Heizvorrichtung von Rinne[1]), die eine mikroskopische Beobachtung bei gleichzeitiger Temperaturablesung gestattet. Mit dem Rührer von Glas sind Übergänge zur amorphen Flüssigkeit, welche sehr viel dünner flüssig ist als die krystallinische Flüssigkeit, oft gut zu erkennen. Die letztere wird zuweilen durch Aufrichtung der flüssigen Krystalle zwischen Rührer und Röhrchen in eigenartiger Weise klar (z. B. stearinsaures Natrium). Die Messungen können nur annähernde Werte geben (Tabelle VI) und beziehen sich auf die wasserfreien Salze. Man darf daraus entnehmen, daß das Existenzgebiet der anisotrop-flüssigen Phase bei einigen Salzen recht groß ist und weit mehr als 100° beträgt.

Keines der Salze gibt mehr als eine kr.-fl. Phase. Hierdurch unterscheiden sich die Salze wesentlich von den kr.-fl. Zimtsäureestern.

7. Einachsigkeit der flüssigen Krystalle der Salze.

Die flüssigen Krystalle der Salze gehören demselben System an, wie die früher von mir untersuchten flüssigen Krystalle der Nichtsalze[2]). Sie sind nach der Aufrichtung, d. h. Senkrechtstellung zur Glasfläche, einachsig und haben positiven Charakter. Unter den Salzen aktiver Säuren, *d*-Valeriansäure, *d*-Capronsäure, *d*- und *l*-Mandelsäure befindet sich kein Vertreter jener pleochroitischen und schillerfarbigen flüssigen Krystalle, deren Eigenschaften, wie ich nachgewiesen habe[3]), abhängig ist von der optischen Aktivität. Doch zeigen einige Salze mit asymmetrischem Kohlenstoffatom in flüssig-krystallinischem Zustande Farberscheinungen, welche den anderen Salzen fehlen (vergl. oben 2. Abschnitt). Eine ausführliche Mitteilung über Achsenbilder und Charakter der Doppelbrechung der Salze erscheint in der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Hrn. Prof. W. Marckwald, welcher mir aktive Valeriansäure und Capronsäure zur Verfügung stellte, möchte ich auch hier besonderen Dank aussprechen.

[1]) R. Fuess, Kat. 132.

[2]) Ztschr. für physikal. Chem. **61**, 166 [1907]. — Vorländer und Hauswaldt, Nova Acta Leop. **90**, 107 [1909].

[3]) Diese Berichte **41**, 2036 [1908].

Tabelle VI.

	1. Schmelzpunkt (ungefähr)	2. Schmelzpunkt (ungefähr)	
isobuttersaur. Natrium	250°	320°	mikroskopisch
» Kalium	240°	335°	in Röhrchen
n.-buttersaur. Natrium	210—212°	310°	»
» »	220°	250°	mikroskopisch
n.-buttersaur. Kalium	315°	355°	in Röhrchen
» »	295°	345°	mikroskopisch
n.-valeriansaur. Natrium	210°	335°	in Röhrchen
isovaleriansaur Natrium	168° erweicht allmählich	285°	»
trimethyl-essigsaur. Natrium	243° sinter 220°, (Bräunung)	315°	»
allyl-essigsaur. Natrium	255° (Bräunung)	283° (Braunfärbung)	»
allyl-essigsaur. Kalium	280°	345° (Braunfärbung)	»
n-capronsaur. Natrium	225°	350°	»
isobutyl-essigsaur. Natrium	212°	335°	»
heptylsaur. Natrium	240°	350°	»
heptylsaur. Kalium	225°	400° zersetzt, dunkelbraun)	mikroskopisch
caprylsaur. Natrium	225°	355°	in Röhrchen
hexahydrobenzoesaur. Kalium	280° sintert 245°	höher als 360°	»
nonylsaur. Natrium	218°	242°	»
caprinsaur. »	220°	318°	»
laurinsaur. »	220°	310°	»
myristinsaur. »	240°	330°	»
palmitinsaur. Natrium	220°	265°	mikroskopisch
stearinsaur. Natrium	225°	270°	»
palmitinsaur. Natrium	215° (Bräunung)	316°	»
stearinsaur. Natrium	220°	305°	»
benzoesaur. Natrium	410°	430°	»
m-toluylsaur. Natrium	310°	höher als 360°	»
m-brombenzoesaur. Natrium	305° sintert 290° (Bräunung)	350°	in Röhrchen
m-brombenzoesaur. Natrium	280°	380°	mikroskopisch
m-brombenzoesaur. Lithium	270° (undeutlich)	320°	»

	1. Schmelzpunkt (ungefähr)	2. Schmelzpunkt (ungefähr)	
m-brombenzoesaur. Kalium	305°	335°	mikroskopisch
m-brombenzoesaur. Rubidium	260°	275°	»
α-methyl-zimtsaur. Natrium	280° sintert 230°	345° (Bräunung)	in Röhrchen
α-methyl-zimtsaur. Kalium	310° (erweicht vorher)	höher als 360°	»
hydrozimtsaur. Natrium	270°	324°	»
d-mandelsaur. Natrium	267°	285°	»
l-mandelsaur. Natrium	266°	290°	»
r-mandelsaur. Natrium	272°	282°	»

8. Einfluß der polaren Beschaffenheit der Moleküle auf den krystallinisch-flüssigen Zustand.

Die Ableitung der Einachsigkeit der flüssigen Krystalle aus der linearen Gestalt der Moleküle[1]) war bisher eine unvollständige. Durch die gerade und langgestreckte Gestalt der Moleküle kann man wohl erklären, daß die Moleküle sich nach zwei Dimensionen in der Ebene senkrecht der Achse neben einander stellen und so eine anisotrope Schicht geben; indessen fehlt eine Begründung dafür, daß die Moleküle auch nach der dritten Dimension in der Richtung parallel der Hauptachse sich an einander reihen, wenn aus der Zusammenlagerung chemischer Moleküle ein einachsiger Krystall hervorgehen soll.

Als Ursache für das Wachstum in der Richtung der Achse kann man einen polaren Gegensatz innerhalb des Moleküls vermuten, der sich experimentell in verschiedener Weise verfolgen läßt: einmal physikalisch durch direkten Nachweis elektrostatischer Ladungen oder durch magnetische Beeinflussung, sodann auf chemischem Wege. Auf ersterem Gebiete hat G. Vieth[2]) im hiesigen physikalischen Institut unter Leitung von Hrn. Prof. E. Dorn einige wichtige Beobachtungen an meinen Arylidenamino-zimtsäureestern gemacht. Ein kräftiges Magnetfeld hat Einfluß auf die Struktur der flüssigen Krystalle. Einzelne kr.-fl. Phasen wachsen schneller unter magnetischer Einwirkung, und die Hauptachsen der flüssigen Krystalle richten sich

[1]) Vorländer, diese Berichte 40, 1970 [1907]. Krystallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart, F. Enke, 1908.

[2]) Diss., Halle a. S. 1910.

den magnetischen Kraftlinien parallel[1]). Eine elektrostatische Einwirkung konnte nicht beobachtet werden.

Auf chemischem Wege habe ich in der Weise zur Frage beizutragen versucht, daß einerseits ungleich substituierte, andererseits gleich substituierte Parasubstitutionsprodukte der Benzolreihe auf ihren kr.-fl. Zustand geprüft und verglichen wurden. Dabei ergab sich, »daß zwei gleiche Radikale am Benzolkern, z. B. in Dialphyl- und Diacylhydrochinon, Terephthalsäureester, *p*-Dinitrobenzol weniger günstig wirken, als zwei ungleiche, z. B. in Nitrobenzoesäure, Alphyl- und Acyloxybenzoesäure«[2]). Gemeinsam mit M. E. Huth[3]) wurden die Versuche weiter durchgeführt. Während das Kondensationsprodukt von Terephthalaldehyd und Anilin (gleiche Substituenten) weder beim Schmelzen, noch beim Erstarren kr.-fl. wird, ist das Kondensationsprodukt der Terephthalaldehydsäure mit Anilin monotrop kr.-fl. (ungleiche Substituenten). Auch die der letzteren Verbindung isomere Benzalamidobenzoesäure (ungleiche Substituenten) ist mit ihren drei kr.-festen Phasen stark kr.-fl.; zwei feste Phasen schmelzen monotrop, die dritte feste Phase, die man nur bei Unterkühlung erhält, schmilzt enantiotrop. Dagegen ist das dem Terephthalbisanilin isomere Dibenzal-*p*-phenylendiamin mit gleichen Substituenten wieder nicht kr.-fl. Ferner sind Terephthalaldehyd, Terephthalaldehydtetraacetat, *p*-Phenylendiacrylsäure sämtlich nicht kr.-fl. *p*-Aldehydozimtsäure, *p*-Cyanzimtsäure, *p*-Cyanbenzoesäure und Terephthalaldehydsäure sind dagegen kr.-fl. in Mischungen. Daß der Terephthalaldehyd nicht etwa unfähig ist, kr.-fl. Derivate zu liefern, kann man durch Kondensation des Aldehyds mit *p*-Toluidin, *p*-Chloranilin oder irgend einem anderen *p*-substituierten Anilin beweisen; dabei entstehen kr.-fl. Derivate von sehr großem Existenzgebiet (50—130°).

Die intramolekulare Energiedifferenz, die bei solchen nicht salzartigen Verbindungen nur zur geringen Geltung kommt, ist nach meiner Meinung bei der oben erörterten »Salzwirkung« derjenige Faktor, welcher mit seinem Einfluß den linearen Faktor überragt. Im Gegensatz zu den Estern, Ketonen und Carbonsäuren, welche bekanntlich elektrolytisch nur schwach dissoziierbar sind, haben die Salze der Carbonsäuren in wäßriger Lösung ein sehr großes elektrolytisches Leitvermögen. Dieses kommt zwar bei dem kr.-fl. Zustand der Salze an sich nicht in Frage[4]); es beweist aber, daß die Salze im Vergleich

[1]) Vergl. auch O. Lehmann, »Flüssige Krystalle« 1904, S. 75.

[2]) Vorländer, »Krystallinisch-flüssige Substanzen« 1908, S. 47.

[3]) Diss., Halle a. S. 1909.

[4]) Messungen der Leitfähigkeit kr.-fl. geschmolzener Salze sind in Aussicht genommen.

zu den organischen Säuren eine ungeheuer große Fähigkeit haben, sich polar zu äußern. Mit der polaren Beschaffenheit der Salzmoleküle kann man demnach die Erklärung dafür geben, daß Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Stearinsäureäthylester, Stearon, Paraffin, Myricylalkohol usw. vergeblich auf kr.-fl. Eigenschaften geprüft wurden, und daß doch sämtliche Natrium- und Kaliumsalze von der *n*-Buttersäure bis zur Stearinsäure kr.-fl. sind. Neben der linearen Struktur der Moleküle sind bei der Bildung der krystallinischen Flüssigkeiten die intramolekularen Energiedifferenzen tätig. Ihnen verdanken die flüssigen Krystalle jene wunderbare Fähigkeit, sich aufzurichten, gerade zu strecken und in der Richtung der Hauptachse zu wachsen. Bei den festen Krystallen hat man seit langem die polare Beschaffenheit der Krystall-Elementarteilchen zur Erklärung der Pyro- und Piezoelektrizität in Rücksicht gezogen[1]), bei den flüssigen Krystallen kommt hinzu, daß man die Wirkung zurückführen kann auf die polare Beschaffenheit des chemischen Moleküls.

488. Paul Jannasch: Über die Wirkung der Tetrachlorkohlenstoffdämpfe auf Mineralien und deren Benutzung zu ihrer quantitativen Analyse.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1910.)

Eine Abhandlung von P. Camboulives im Bull. soc. chim. [4] 7, 616 [1910] veranlaßt mich, darauf aufmerksam zu machen, daß im Anschluß an die von mir zusammen mit meinen Schülern ausgeführten Trennungen[2]) der Phosphorsäure, Vanadinsäure, Wolframsäure, Borsäure und Titansäure von den Metalloxyden usw. auch bereits eine größere Anzahl vollständiger Mineralanalysen auf dieser Basis ausgeführt worden ist. Ich nenne hier nur die vollständigen quantitativen Analysen des Apatits, Triphylins, Vivianits, Pyromorphits, Wolframits, Scheelits, Molybdänglanzes, Vanadinits, Endlichits, Carnotits, Patronits und die Aufschließung des Chromeisensteins. Die diesen Gegenstand betreffenden Dissertationen meiner Schüler Leiste und Harwood erschienen bereits im Druck (bei Zöller und Rössler-Heidelberg).

---

[1]) Nach W. Voigt entstehen beim Zerbrechen eines stabförmigen Turmalinkrystalles Bruchstücke, die elektrisch polar geladen sind. Wied. Ann. 60, 368 [1897].

[2]) P. Jannasch und W. Jilke, diese Berichte 40, 3605 [1907]; ferner Journ. f. prakt. Chem. [2] 80, 113 [1909] und P. Jannasch und Henry F. Harwood, Journ. f. prakt. Chem. [2] 80, 127 [1909].

Hier seien nur die folgenden zwei im Tetrachlorkohlenstoff-Strom ausgeführten Analysen[1]) eines Fluorapatits vom Fundort Renfrew County (Ontario) mitgeteilt:

	I	II
P_2O_5	39.68 %	39.74 %
CaO	54.67 »	54.74 »
MgO	1.34 »	1.22 »
Fe_2O_3	0.49 »	0.48 »
K_2O .	0.50 »	0.47 »
Na_2O	0.92 »	0.90 »
H_2O	0.12 »	0.10 »
F	3.75 »	3.68 »
	101.47 %	101.33 %
Abzug von O für F	1.57 »	1.54 »
	99.90 %	99.78 %

Da ich der erste war, welcher der in Rede stehenden, bislang nur ganz vereinzelt qualitativ und präparativ verwerteten Tetrachlorkohlenstoff-Methode eine quantitative Grundlage geschaffen hat, richte ich hiermit an die Fachgenossen die Bitte, mir die ungestörte weitere Bearbeitung des Gegenstandes für einige Zeit zu überlassen. Vorläufig bin ich mit einer ausführlichen Publikation der erwähnten Arbeiten beschäftigt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, Oktober 1910.

---

[1]) Alle von uns im Tetrachlorkohlenstoff-Strom unternommenen Glühungen wurden seit Jahresfrist in einem besonderen, mit Einschliffkondensatoren versehenen Quarzrohr ausgeführt.

Buchdruckerei A. W Schade in Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Sitzung vom 14. November 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt

Der Vorsitzende hält folgende Ansprache:

»In den letzten Wochen sind zwei Männer, welche sich in der chemischen Technik außergewöhnliche Verdienste erworben haben, aus dem Leben geschieden.

Zuerst ist Se. Exzellenz der Reichsrat Dr.

A. VON CLEMM

zu nennen, einer der Begründer der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, des großartigen Werkes, von dem viele, wichtige Neuerungen ausgegangen sind. Clemm war Teilhaber der Firma Sonntag, Engelhorn & Clemm in Mannheim, welche sich im Jahre 1865 in eine Aktien-Gesellschaft verwandelte und nach Ludwigshafen übersiedelte. Dabei nahm sie den Namen an, welcher mehr ihrer Entstehung, als dem gegenwärtigen Betriebe entspricht. Denn jetzt liegt das mustergültige Werk weder in Baden, noch liefert es Soda.

Clemm blieb Direktor der neuen Fabrik in Bayern bis 1882 und trat dann in den Aufsichtsrat über. Seine große Befähigung für technische Dinge führte ihn aber noch auf andere, ganz hervorragende Posten. Er wurde Präsident der Pfälzischen Handels- und Gewerbe-Kammer, Vorstand des Verwaltungsrats der Pfälzischen Eisenbahnen und Teilhaber in vielen industriellen Unternehmungen«.

»Der Zweite, dessen ich zu gedenken habe, ist

HEINRICH HERÄUS,

welcher hier in Berlin, um die bekannte Quarzlampe sich bemühend, am 2. November einem Herzschlage plötzlich erlag.

Im Jahre 1861 geboren, war er noch nicht 50 Jahre alt, hat aber alle Phasen der Entwicklung des von seinem Vater begründeten

Werkes mit erlebt. Bekanntlich war dieses zu Anfang eine Platinschmelze, nahm aber dann die Herstellung elektrischer Laboratoriumsöfen und Temperaturmeßapparate auf, ferner diejenige von Aluminiumapparaten und von Quarzglas, auf all diesen verschiedenen Gebieten Vortreffliches leistend.

Ich bitte Sie, sich zu Ehren der Verstorbenen von Ihren Sitzen zu erheben.«

Von der Geschäftsleitung der »Internationalen Hygiene-Ausstellung, Dresden 1911« ist eine Aufforderung zum Besuch dieser Veranstaltung eingegangen. Die unter dem Protektorat des Königs von Sachsen stehende Ausstellung wird in Dresden von Mai bis Oktober 1911 abgehalten.

Die Ausstellung umfaßt fünf Abteilungen. In der wissenschaftlichen Abteilung wird ein Gesamtbild der hygienischen Wissenschaft vorgeführt. Eine historische Abteilung bringt die Geschichte der Hygiene vom frühesten Altertum bis zum Anfang des vorigen Jahrhunderts zur Darstellung. Die populäre Abteilung, eine Erweiterung der früheren Sonderausstellung »Volkskrankheiten und ihre Bekämpfung«, umfaßt das ganze Gebiet der Hygiene des Einzelmenschen. Der Sport-Abteilung, in welcher alle Arten von Sport praktisch zur Vorführung gelangen, ist ein besonderes Laboratorium für Untersuchung der Einwirkung der Leibesübungen auf den menschlichen Organismus angegliedert. Die Erzeugnisse der Industrie schließlich werden in enger, räumlicher Verbindung mit den entsprechenden wissenschaftlichen Gruppen zur Ausstellung gebracht.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Levin, Kurt, Hohenzollernstr. 6, Berlin
Rothgießer, Dr., Chem. Fabrik Dr. Weizmann, Landau & Co., Berlin
(durch H. Großmann und B. Prager);

Sparre, Dr. F., Du Pont de Nemours Powder Co., Henry Clay, P. O., Delaware (durch H. Schweitzer und E. Schill);

Müller, J., Deutschhausstr. 34, Marburg,
Roß, K., Ketzerbach 33. Marburg
(durch Th. Zincke und K. Fries);

Basse, Dr. F. A., Gartenstr. 5, Breslau (durch A. Stock und W. Lenger);

Rola, Dr. St. von, Praterstr. 42, Wien II (durch A. Werner und P. Pfeiffer);

Modelski, Joh. von,
Grünkraut, A.,
Rämistr. 76, Zürich V. (durch A. Werner und P. Pfeiffer);

Franzen, Dr. Hans, Lortzingstr. 1, Altona-Bahrenfeld (durch E. Ebler und H. Franzen);

Jung, Dr. Adolf, Berliner Str. 49, Niederschönweide bei Berlin (durch I. Bloch und H. Jost);
Heß, Kurt, Forstweg, Jena (durch L. Knorr und P. Rabe).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1905—1908. Heft 15. Braunschweig 1910.
844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Lieferung 8. Hamburg und Leipzig 1910.
1983. Krug, Th., Merkwürdige Beziehungen zwischen den Atomgewichten. Ein Beitrag zur Atomtheorie. Jena 1910.
1984. Smith, A. und Haber, F., Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. 2. Auflage. Karlsruhe 1910.
1985. Baur, E., Themen der physikalischen Chemie. Leipzig 1910.
1986. Klason-Festschrift, Stockholm.
1987. Gedenkboek. Aangeboden aan J. M. van Bemmelen. Te Helder 1910.
1988. Reformatzky, S. N., Anfängerkursus der organischen Chemie. 10. Auflage. Kiew 1911. (Russisch.)
1989. Landolt, H., Über die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen. Berlin 1910.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Mitteilungen.

484. M. Tswett: Das sogenannte »krystallisierte Chlorophyll« — ein Gemisch.

(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Die grünen Krystalle, welche Borodin 1882 aus zahlreichen Pflanzenspezies mittels Alkohol unter dem Mikroskop erhielt, und welche neuerdings unter dem Namen »krystallisiertes Chlorophyll« durch die schönen chemischen Untersuchungen Willstätters[1]) wiederum in den Vordergrund des Interesses gelangten, stellen, wie ich

[1]) Willstätter, Ann. d. Chem. 358, 266 [1908].

vor mehreren Jahren nachgewiesen habe[1]), keineswegs die viel gesuchte hypothetische grüne Komponente des Chlorophylls dar, sondern ein Kunstprodukt (Metachlorophyllin), welches unter der Einwirkung von Alkohol, Äther oder Benzol, sowie von nicht näher bestimmten intracellularen Faktoren aus genuinen Farbstoffen entsteht.

Nach einer mit Galeopsis-Blättern vorgenommenen Nachuntersuchung hat sich Willstätter meiner Ansicht angeschlossen[2]), meint aber, daß die krystallisierte Substanz doch »als ein Chlorophyll zu bezeichnen sei, da sie mehrere wesentliche Merkmale (auch das Spektrum) des Blattpigmentes aufweist« (loc. cit., S. 7).

Das Spektrum des Blattpigments (Chlorophylls) ist nun, gemäß meiner Untersuchungen[3]), eine Kombination der Spektren zweier Komponenten dieses Farbstoffgemisches[4]), der Chlorophylline α und β, welche sich am besten mittels meiner chromatographischen Adsorptionsanalyse nachweisen und nur durch dieselbe isolieren lassen[5]).

Ich hatte deshalb die Vermutung ausgesprochen[6]), »krystallisiertes Chlorophyll« sei entweder eine Verbindung der genuinen Chlorophylline, möglicherweise mit einer dritten Substanz, oder ein isomorphes Gemisch zweier Derivate derselben. An der Hand der Adsorptionsanalyse ist es mir nun jetzt gelungen, die Frage im Sinne der letzteren Alternative zu entscheiden.

Die zur Adsorptionsanalyse tauglichen Solvenzien (CS_2, CCl_4, Petroläther, Benzol) lösen »krystallisiertes Chlorophyll« gar nicht oder nur spurenweise. Löst man aber die Substanz in Äther auf und versetzt mit dem zehnfachen Volumen Petroläther, so erhält man eine Lösung, die sich sehr schön chromatographieren läßt. Das krystallisierte Metachlorophyllin wurde aus Galeopsis-Blättern nach Willstätters erster Methode[7]) bereitet. Als Adsorbent diente zuerst $CaCO_3$. Das Chromatogramm weist zwei Zonen auf: oben eine gelbgrüne, tiefer eine grünblaue. Aus dieser letzten löst Äther den Farbstoff mit schöner blauer Farbe auf, und nun zeigt sich das Spektrum

[1]) Tswett, Biochem. Ztschr. **10**, 414 [1908] und früher Compt. rend. **132**, 149 [1901].

[2]) Willstätter, Ann. d. Chem. **371**, 1 [1910].

[3]) Tswett, Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. **25**, 147 [1907].

[4]) Tswett, Rev. génér. d. Botan. **20**, 328 [1908]. Die gelben Komponenten des Chlorophylls (Karotin, Xanthophylle α, α' und β) treten spektroskopisch in dem Gemische ganz zurück.

[5]) Tswett, Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. **24**, 384 [1906].

[6]) Tswett, Biochem. Ztschr. **10**, 424 [1908].

[7]) Willstätter, Ann. d. Chem. **358**, 266 [1908].

mit demjenigen der entsprechenden Chlorophyllin-α-Lösung[1]) identisch. Was die grüne Zone betrifft, so zeigt der in ihr enthaltene Farbstoff das kombinierte Spektrum der beiden Chlorophylline, mit stark ausgeprägten Bändern des Chlorophyllins β. Bei erneuertem Chromatographieren liefert der Farbstoff wiederum die beiden erwähnten Zonen, erweist sich also als nicht einheitlich.

Da dieselbe Zerlegung in zwei Zonen auch beim Chromatographieren des Metachlorophyllins auf Inulin auftritt, so ist an eine hydrolysierende Wirkung der an der Oberfläche des nicht absolut trocknen $CaCO_3$ etwa vorhandenen OH-Ionen nicht zu denken.

Das krystallisierte Metachlorophyllin (»krystallisiertes Chlorophyll« der Autoren) ist also als ein isomorphes Gemisch zweier Chlorophyllin-Derivate, der Metachlorophylline α und β, zu betrachten, welche spektroskopisch mit ihren Mutterpigmenten übereinstimmen und augenscheinlich deren unveränderte Chromophore enthalten.

Aus obigem Bericht ist abermals die hohe Leistungsfähigkeit der chromatographischen Adsorptionsanalyse ersichtlich, welche noch da Aufschluß gibt, wo die üblichen analytischen Mittel versagen. Und es dürfte künftig von jedem als einheitlich angegebenen Farbstoff verlangt werden, daß er auch die chromatographische Probe — wenn dieselbe ausführbar — übersteht.

Die ausführliche Mitteilung wird später an anderem Orte erscheinen.

Botan. Inst. des Polytechnikums, Warschau, den 15. Oktober 1910.

485. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Hexosen aus der d-Ribose.

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Von den stereochemisch möglichen Formen der Hexosen-Gruppe fehlen noch zwei Zucker, die bis jetzt nicht erhalten worden sind, die sich aber durch die Cyanhydrin-Synthese aus der Ribose herstellen lassen dürften. Der eine sollte durch Oxydation in eine Dicarbonsäure übergeführt werden, die mit der aus Schleimsäure von Emil Fischer[2]) durch Pyridin-Umlagerung erhaltenen Allo-schleim-

[1]) Tswett, Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. **25**, 140 [1907].

[2]) Diese Berichte **24**, 2136 [1891].

säure identisch sein sollte und die andere zu der von demselben Forscher entdeckten Talo-schleimsäure[1]) oxydiert werden können. Den ersten Zucker wollen wir **Allose** nennen und den zweiten **Altrose**. Durch die Verwandlung dieser Zucker in die Dicarbonsäuren ist ihre Konfiguration festgestellt:

d-Allose	*d*-Altrose
CHO	CHO
H—OH	HO—H
H—OH	H—OH
H—OH	H—OH
H—OH	H—OH
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$

Die Ausführbarkeit dieser Synthese ist schon lange von Fischer in seinen theoretischen Betrachtungen als wahrscheinlich angenommen worden, aber wegen Mangel an der nötigen Ribose wurde sie bisher nicht durchgeführt. Da aber durch unsere Arbeiten über die Nucleinsäuren die *d*-Ribose verhältnismäßig leicht in größeren Mengen aus den Nucleosiden darstellbar geworden ist, war es uns auch möglich, diese Arbeit aufzunehmen. Die *d*-Allose und die *d*-Altrose haben wir nur als in absolutem Alkohol unlösliche Sirupe erhalten, die noch mit kleinen Verunreinigungen vermengt waren. Wir haben uns bis jetzt mit der Darstellung der Hydrazone und des Osazons begnügt, aber wir werden die Darstellung der krystallinischen Zucker und der anderen üblichen Derivate demnächst in Angriff nehmen.

d-Altronsäure.

Die Anlagerung von Cyanwasserstoff an die *d*-Ribose verlief sehr glatt, sie war schon nach 24 Stunden vollendet. 50 g reine, krystallinische *d*-Ribose wurden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 10 g wasserfreier Blausäure versetzt. Es wurden noch ein paar Tropfen Ammoniak zugefügt und die Flasche verstopft. Die Reaktion tritt sofort ein, sie ließ sich durch die Erwärmung des Gemisches wahrnehmen. Nach 24 Stunden gab die Flüssigkeit nur noch ganz schwach die Reaktion mit Orcin und Salzsäure. Das Gemisch wurde dann in mehrere Volumen Wasser gegossen und mit 75 g reinen Baryts gekocht, bis das Ammoniak vollständig vertrieben war. Die Lösung wurde dann mit Schwefelsäure in kleinem Überschuß versetzt und die Blausäure weggekocht. Die heiße Lösung wurde mit wenig reinem Bleicarbonat von der Schwefelsäure befreit, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann wieder filtriert. Das Bleisulfid erwies sich hierbei als

[1]) Diese Berichte **24**, 3622 [1891].

sehr nützlich, da es manche Verunreinigungen, besonders Farbstoffe, mitreißt. Die entbleite Flüssigkeit wurde mit reinem Calciumcarbonat gekocht und das Filtrat auf dem Bade auf ein kleineres Volumen eingeengt. Beim Erkalten schied sich langsam das Calciumsalz in dicken Krusten von zu blumenkohlähnlichen Aggregaten verwachsenen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Einengen noch mehr davon erhalten. Die Ausbeute betrug 43 g. Nach ein- oder zweimaligem Umlösen aus heißem Wasser war das Salz rein; es enthält $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen auf 110° an der Luft verliert der Körper nur etwa 1 Mol. Wasser. Um das ganze zu vertreiben, muß man ihn im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid erhitzen. Für die Analyse wurde an der Luft getrocknet.

0.2062 g Sbst., im Vakuum über P_2O_5 auf 110° erhitzt: 0.0259 g H_2O. — 0.2093 g Sbst., im Vakuum über P_2O_5 auf 110° erhitzt: 0.0275 g H_2O. — 0.2010 g Sbst.: 0.0551 g $CaSO_4$.

$(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$. Ber. $3^1/_2$ Mol. H_2O 12.78, Ca 8.11.
Gef. » 12.56, 13.14, » 8.07.

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, besonders aber beim Erwärmen. Beim Versetzen mit Kalkwasser fällt das basische Calciumsalz als Gallerte aus, die aber beim Erwärmen sich wieder löst und von Kohlensäure wieder zerlegt werden kann. Nach Entfernen des Calciums mittels Oxalsäure haben wir die freie Säure als einen farblosen Sirup, der bisher nicht krystallisierte, erhalten. Er besteht zum größten Teil aus dem Lacton, was durch die optische Untersuchung festgestellt wurde.

Zur optischen Bestimmung wurde das Salz in Salzsäure aufgelöst und die Veränderung des Drehungsvermögens verfolgt. 0.5024 g des Salzes wurden in 4.1 ccm 0.5-*n*. Salzsäure und 1 ccm Wasser gelöst. Das Gesamtgewicht der Lösung war 5.7167 g. 15 Minuten nach dem Auflösen drehte die Lösung im 1-dm-Rohr 0.88° nach rechts. Nach 2 Stunden ist die Drehung auf + 1.37° gestiegen, nach $3^1/_2$ Stunden auf 1.63° und nach 24 Stunden auf 2.17°. Bei 2.23° blieb sie konstant. Die Ablesungen wurden bei 30° und mit Natriumlicht gemacht. Ein zweites Experiment bei 20° dauerte 4 Tage. Beim Erhitzen geht die Lactonbildung sehr rasch vor sich. Wenn man auf das in dieser Menge Salz enthaltene Lacton berechnet, nämlich 0.3628 g ohne Berücksichtigung des spez. Gewichtes, so ist $[\alpha]_D^{30} = + 35.14°$.

d-Altrose.

Die Reduktion des Lactons verlief hier wie bei dem unten beschriebenen Allonsäurelacton leider nicht glatt wegen der schlechten Beschaffenheit des uns zugänglichen Quecksilbers. Deswegen wollen wir auf die experimentellen Einzelheiten nicht eingehen. Wir werden diese Arbeit wieder aufnehmen. Wir haben jedoch 2 g des Zucker-

sirups erhalten, und diese Menge genügte zur Darstellung des Benzylphenylhydrazons und des Phenylosazons.

d-Altrose-benzylphenylhydrazon.

0.5 g des Zuckers wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einigen Tropfen 50-prozentiger Essigsäure versetzt. Der Lösung wurden 0.5 g Benzylphenylhydrazin, in 10 ccm Alkohol gelöst, zugegeben. Das Gemisch wurde eine Viertelstunde am Wasserbad erhitzt, heiß filtriert und mit wenig 50-prozentigem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach 24 Stunden krystallisierte aus der eingeengten Lösung ein Brei schöner, gelblicher, glänzender Plättchen. Sie wurden mit etwas verdünntem Alkohol verrührt, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Am besten wird die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, aber wegen der großen Löslichkeit in diesem Solvens werden die Verluste beträchtlich. Kleine Mengen werden zweckmäßig aus heißem Wasser umgelöst. Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0.0910 g Sbst.: 6.9 ccm N (30°, 755 mm).

$C_{19}H_{24}O_5N_2$. Ber. N 7.78. Gef. N 8.14.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert sie gegen 145° und schmilzt bei 148—150° (korr.).

0.05 g Substanz, in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst, drehten im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht 0.13° nach rechts.

d-Altrose-phenylosazon.

1 g des Zuckers wurde in 100 ccm Wasser gelöst, mit 2 g Phenylhydrazin, in wenig Eisessig gelöst, versetzt und am Wasserbade eine Stunde erhitzt. Während des Erhitzens schied sich das Osazon aus. Nach dem Abkühlen wurde es abgesaugt und einmal aus viel Wasser umgelöst. Beim Abkühlen krystallisierte das Osazon in der für Osazone typischen Form, aber öfters in langen, dünnen, verfilzten Nadeln oder manchmal in zu Sternchen gruppierten Plättchen. Zur vollständigen Reinigung wurde es aus 50-prozentigem Alkohol und, wenn nötig, nochmals umgelöst. Es wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.0984 g Sbst.: 13.7 ccm N (29°, 753 mm).

$C_{18}H_{24}O_4N_4$. Ber. N 15.65. Gef. N 15.60.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert die Substanz bei 175° und schmilzt gegen 183—185° (korr.) unter Aufschäumen. In den Löslichkeitsverhältnissen ähnelt sie den anderen Hexosazonen.

Für die optische Bestimmung diente eine Pyridinlösung. 0.1004 g Sbst. in 10 ccm Pyridin drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht 0.75° nach links. Multirotation wurde nicht beobachtet.

Verwandlung der *d*-Altronsäure in Talo-schleimsäure.

10 g des Lactonsirups wurden in 50 g Salpetersäure (1.15) gelöst und unter stetem Umrühren möglichst rasch auf dem Wasserbad verdampft. Dann wurde mit wenig Wasser versetzt und wieder eingedampft, um die flüchtigen Säuren zu vertreiben. Der Sirup wurde in 150 ccm Wasser aufgenommen und mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaktion gekocht. Das Filtrat schied beim längeren Stehen im Eisschrank das Calciumsalz als gelbes, amorphes Pulver ab. Da die Mutterlauge sehr sauer geworden war, wurde sie nochmals mit Kalkwasser neutralisiert und wieder eingedampft. Beim Abkühlen wurden weitere beträchtliche Mengen des Salzes erhalten. Nachdem diese Operation nochmals wiederholt war, betrug die Ausbeute 7 g. Das Salz wurde in Wasser aufgeschwemmt und mittels Oxalsäure zerlegt. Das Filtrat gab beim Eindunsten einen Rückstand, der nur teilweise erstarrte. Zur vollständigen Reinigung wurde er in Wasser aufgelöst und mit reinem Bleiessig genau gefällt. Das Bleisalz wurde mittels Schwefelsäure zerlegt und die überschüssige Schwefelsäure genau mit Baryt entfernt. Das wasserklare Filtrat krystallisierte nach dem Eindampfen im Vakuum vollständig. Die Krystalle wurden mit wenig reinem Aceton verrührt und dann abgesaugt. Von diesem Produkt wurden 2 g erhalten. Es wurde mit sehr viel reinem Aceton lange Zeit gekocht; nach dem Abdunsten des Acetons hinterblieb die Substanz als rein weißes, aschenfreies Produkt. Unter dem Mikroskop bestand es aus wohlausgebildeten, an Kochsalz erinnernden, viereckigen Blättchen. Die Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit der von E. Fischer beschriebenen Talo-schleimsäure völlig überein. Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmolz sie nicht ganz scharf bei 158° (korr.) unter Gasentwicklung. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

0.1783 g Sbst.: 0.2256 g CO_2, 0.0710 g H_2O.

$C_6H_{10}O_8$. Ber. C 34.3, H 4.8.

Gef. » 34.51, » 4.61.

Für die optische Bestimmung diente eine wäßrige Lösung. 0.2 g Sbst. wurden in 5 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 5.1378 g. Spez. Gew. 1.017. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 26° 1.13° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{26} = +28.55^0 \ (\pm 0.25^0).$$

Beim Stehen über Nacht hat die Drehung beträchtlich abgenommen, wahrscheinlich infolge Lactonbildung. Die von Fischer

gefundene Zahl war + 29.4°. Die Ablesung wurde von uns bei höherer Temperatur gemacht als von diesem Forscher, darum hatte sich wahrscheinlich schon etwas Substanz in das Lacton verwandelt. Es kann aber keinem Zweifel unterliegen, daß unsere Säure mit der von Fischer aus *d*-Talonsäure erhaltenen identisch ist. Durch dieses Experiment ist die Konfiguration der *d*-Altrose festgestellt worden.

d-Allonsäure-lacton.

Die Mutterlaugen des Calcium-Altronats wurden mit überschüssiger Oxalsäure vom Calcium befreit. Das Filtrat wurde mit reinem Bleizucker versetzt, solange sich noch ein Niederschlag bildete. Das Filtrat wurde dann mittels Schwefelwasserstoffs von Blei befreit und auf dem Wasserbad zum Sirup eingedampft. Beim Abkühlen und nach fleißigem Reiben beginnt alsbald die Krystallisation des Lactons der Allonsäure. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde der Krystallbrei mit wenig Alkohol verrieben, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das beinahe farblose Produkt wog 11 g. Aus der Mutterlauge kann beim wiederholten Eindampfen mit Alkohol noch mehr erhalten werden. Aus dieser Mutterlauge können noch mehrere Gramm altronsaures Calcium nach dem Aufkochen mittels Carbonats gewonnen werden. Im ganzen wurden 75—80% der Theorie an Hexonsäure erhalten. Das rohe Lacton ist nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein und farblos. Es bildet farblose, manchmal zentimeterlange Prismen, die am Boden des Gefäßes als harte Krusten aufwachsen. Im Capillarrohr rasch erhitzt, zeigte es wie andere Zuckersäurelactone einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Es sintert gegen 97°, schmilzt beim weiteren Erhitzen allmählich, aber erst bei 120° ist es zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Beim Abkühlen erstarrte es wieder. Für die Analyse wurde es über Schwefelsäure getrocknet.

0.1582 g Sbst.: 0.2317 g CO_2, 0.0784 g H_2O.

$C_6H_{10}O_6$. Ber. C 40.45, H 5.62.

Gef. » 39.94, » 5.50

Titrimetrische Bestimmung. Nach dem Auflösen in kaltem Wasser reagiert die Substanz nur schwach sauer. Sie wurde mit einem Überschuß von 0.1-*n*. Natronlauge 15 Minuten stehen gelassen und dann mittels 0.1-*n*. Säure zurücktitriert unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. 0.2148 g Sbst. verlangten 13.65 ccm 0.1-*n*. Natronlauge. Berechnet wurden 13.75 ccm. Für die optische Bestimmung diente eine wäßrige Lösung. 0.5565 g Sbst., in 5 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 6.1094 g. Spez. Gew. 1.034. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 20° 0.64° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -6.79° \ (\pm 0.2°).$$

Nach 24 Stunden hatte sich die Drehung nicht verändert. In Wasser ist der Körper spielend leicht löslich, in kaltem Alkohol schwer, aber leicht beim Erwärmen. Die freie Säure konnte nicht dargestellt werden.

d-Allose-*p*-bromphenylhydrazon.

Durch Reduktion haben wir den Zucker als Sirup erhalten. Zur Charakterisierung haben wir das Bromphenylhydrazon dargestellt. 0.5 g des Zuckers wurden in 10 ccm Wasser gelöst, mit 0.5 g des Hydrazins in 10 ccm Alkohol versetzt, auf dem Wasserbad kurze Zeit schwach erhitzt und dann im Exsiccator über Nacht stehen gelassen. Das Hydrazon hatte sich in seidenglänzenden Plättchen abgeschieden. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig 50-prozentigem Alkohol und dann mit Äther nachgewaschen Die Verbindung wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. In Alkohol ist sie leicht löslich, besonders beim Erwärmen. Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert sie gegen 143° und schmilzt bei 145—147° (korr.).

Für die Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknet.

0.1358 g Sbst.: 9.6 ccm N (26°, 760 mm).

$C_{12}H_{17}O_5N_2Br$. Ber. N 8.21. Gef. N 8.07.

Für die optische Bestimmung diente eine alkoholische Lösung.

0.1125 g Sbst., in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 4.0263 g. Spez. Gew. 0.8014. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 30° 0.15° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{30} = -6.7°$.

Dasselbe Phenylosazon wie bei der Altrose wurde selbstverständlich auch von der Allose aus erhalten.

486. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Pankreas-Pentose.

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Vor einiger Zeit war es uns gelungen, ganz eindeutige Beweise[1]) für die Annahme, daß die Pentose in der Inosinsäure, Guanylsäure und Hefe-Nucleinsäure *d*-Ribose ist, zu bringen. Van Eckenstein und Blanksma[2]) haben eine Bestätigung dieser Ansicht beigebracht, indem sie synthetisch die krystallinische *l*-Ribose dar-

---

[1]) Diese Berichte **42**, 2102, 2469, 2474 und 3247 [1909].

[2]) Chem. Weekblad **1902**, Nr. 22.

stellten, die denselben Schmelzpunkt und dasselbe Drehungsvermögen (in entgegengesetzter Richtung) wie die Nucleinsäure-Pentose besaß. Haiser und Wenzel[1]), welche, auf ungenaue Angaben von Neuberg sich stützend, zuerst die Pentose als *d*-Lyxose betrachteten, haben dann einen Teil unserer Experimente wiederholt, diese vollkommen bestätigt, ihre ältere Auffassung zurückgezogen und sich unserer Ansicht angeschlossen. Es liegt also kein Grund vor, an der wahren Natur der Pentose zu zweifeln.

Nun kommt in der Pankreasdrüse die Guanylsäure in einer Verbindung mit Protein vor, nämlich als das von Hammarsten beschriebene Pankreas-Nucleoprotein. Es ist aber durch die Arbeiten von Levene, sowie Levene und Stookey[2]) klar geworden, daß in der Pankreasdrüse noch andere Nucleoproteine vorhanden sind. Diese Ansicht war von v. Fürth und Jerusalem[3]) bestätigt worden. Da Neuberg weiter andauernd auch nach unseren Arbeiten bei seiner alten Auffassung der Pankreas-Pentose als *l*-Xylose stehen blieb, so war a priori die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß in der Drüse auch noch andere Nucleoproteide oder möglicherweise Glykoproteine, welche in ihrem Molekule die *l*-Xylose enthielten, vorkommen. Wir hielten es deswegen für nötig, die Natur der Pentosen, die nicht aus Pankreas-Guanylsäure, sondern direkt aus der Drüse nach den Angaben von Salkowski stammen, zu untersuchen. Nun ist eine Arbeit von Rewald[4]) über diese Frage erschienen. Die Arbeit ist scheinbar unter Neubergs Leitung ausgeführt. Die Resultate waren ganz merkwürdig. Nach Allem, was über die Zusammensetzung der Pankreasdrüse bekannt ist, muß man annehmen, daß Hammarstensches Pancreas-Nucleoprotein den größten Teil der gesamten Nucleoproteine der Pankreasdrüse ausmacht. Sollten auch andere Nucleoproteine *l*-Xylose enthalten, so ist es doch kaum zu erwarten, daß bei der Hydrolyse nur Xylose abgespalten würde, während die *d*-Ribose gar nicht zum Vorschein kommen sollte. Rewald gelang es aber bei der Hydrolyse nach Salkowski das reine *p*-Bromphenyl-xylosazon zu gewinnen, ohne irgend welche Verunreinigungen. Wir haben deswegen die Wiederholung dieser Arbeit unternommen. Es gelang uns, beim genauen Befolgen der Angaben von Salkowski, ein Phenylosazon zu gewinnen, das alle Eigenschaften des Phenylosazons der *d*-Ribose besaß, welche aus der Inosinsäure, Guanylsäure oder Hefenucleinsäure darstellbar ist. Es ist uns nicht möglich, irgend

[1]) Monatsh. f. Chem. **31**, 357 [1910].
[2]) Ztschr. f. physiol. Chem. **32**, 541 [1901].
[3]) Beiträge zur chem. Physiol. u. Path. **10**, 174 [1907].
[4]) Diese Berichte **42**, 3134 [1909].

welche Aufklärung über die Behauptung von Rewald zu geben, gerade so wie die Behauptung von Neuberg, daß es ihm gelang, aus der Inosinsäure das Phenylxylosazon zu gewinnen, unerklärlich bleibt. Wir sind daher überzeugt, daß gegenwärtig kein experimenteller Grund für die Annahme des Vorkommens noch anderer Pentosen als der *d*-Ribose in der Pankreasdrüse vorliegt.

Experimenteller Teil.

Das Nucleoproteid wurde genau nach der von Salkowski[1]) geschilderten Methode aus frischen Pankreasdrüsen dargestellt und mittels vierprozentiger Salzsäure drei Stunden der Hydrolyse unterworfen. Es wurde dann versucht, aus der Flüssigkeit, die sehr stark die Pentosen-Reaktionen gab und Fehlingsche Lösung kräftig reduzierte, unter genauer Befolgung der Neubergschen[2]) Vorschrift (statt Bromwasserstoffsäure wurde Salzsäure benutzt) nach Abstumpfen der Säure mittels Bleicarbonats und Eindampfen im Vakuum einen Sirup zu erhalten, welchem die Pentose durch Alkohol entzogen werden konnte. Es wurde aber das merkwürdige Resultat erhalten, daß durch Konzentrieren des Gemisches die Pentose vollständig verschwand. Die einzige Erklärung hierfür scheint darin zu liegen, daß während des Konzentrierens der Zucker mit anderen Bestandteilen des Gemisches kondensiert wird und aus diesen Verbindungen nicht zu regenerieren ist. Durch das Versagen der Orcinprobe und der Bildung eines Osazons mußten wir zu diesem Schluß kommen, auch nach mehreren Experimenten. Wir haben auch nach vorangegangener Fällung mittels Phosphorwolframsäure, um viele hindernde Substanzen zu entfernen, dasselbe Resultat erhalten. Auch wurden Versuche angestellt, durch fraktionierte Fällung mittels Bleizucker, Bleiessig, Blei und Ammoniak, wie von Neuberg und von Rewald[3]) erwähnt, eine Trennung des Zuckers zu erzielen. Nach unserer Erfahrung reißt aus solch einem Gemisch, das viele basische Substanzen enthält, die erste Bleizucker-Fällung fast alle Pentose mit sich. Infolgedessen zeigten die späteren Fraktionen nur Spuren von Pentose. Die Zucker-Fraktion konnten wir nur zur Darstellung des Osazons verwenden; sie weiter zu verarbeiten, ist uns unmöglich gewesen. Wir haben uns deswegen der ursprünglichen Methode Salkowskis wieder zugewendet. Gleich nach der Hydrolyse des Nucleoproteids haben wir die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und mit essigsaurem Phenylhydrazin eine

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **27**, 507 [1899].

[2]) Diese Berichte **35**, 1467 [1902]. [3]) Diese Berichte **42**, 3134 [1909].

Stunde am Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde mit etwas Tierkohle versetzt und heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Osazon in reichlicher Menge in charakteristischer Form aus. Es wurde abgesaugt und mehrmals aus heißem, pyridinhaltigem Wasser umgelöst. Die Substanz zeigte dann denselben Schmelzpunkt und dasselbe Drehungsvermögen wie das *d*-Ribose-Derivat. Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmolz es gegen 163—164° (korr.).

0.0684 g des Osazons wurden in 5 ccm Pyridin-Alkohol-Gemisch aufgelost. Im 0.5-dm-Rohr bei Natriumlicht drehte die Lösung 0.32° nach links. Wenn dieser Wert fur 0.2 g Substanz in 10 ccm gelöst und im 1-dm-Rohr umgerechnet wird, beträgt er —0.94°. Dieser Wert stimmt ganz gut mit dem beim reinen Ribosazon erhaltenen uberein[1]).

0.1206 g Sbst.: 17.4 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_3$. Ber. N 17.08. Gef. N 17.19.

Da das Xylosazon in den Loslichkeitsverhältnissen sehr dem Ribose-Derivat ähnelt, ist es vollständig ausgeschlossen, daß während der Darstellung oder des Umlösens das Xylosazon, wenn es vorhanden war, entfernt wurde.

487. P. A. Levene und W. A. Jacobs: Über die Hefe-Nucleinsäure. III.

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Unsere Auffassung uber die Konstitution der Hefe-Nucleinsäure beruhte auf folgenden Tatsachen: Bei der Hydrolyse der Substanz mittels Mineralsäuren wurden die folgenden Bestandteile erhalten: Adenin, Guanin, Cytosin, Uracil, *d*-Ribose und Phosphorsäure. Bei der Hydrolyse mit schwach alkalischen Lösungen erhielt man Produkte der intermediären Spaltung, die von Phosphorsäure frei waren und die Eigenschaften der Glykoside besaßen. Auch bei der Hydrolyse mittels ganz verdünnter Mineralsäuren ließen sich unter bestimmten Bedingungen Komplexe partieller Hydrolyse gewinnen, die alle phosphorhaltig waren und entweder nur eine Base im Molekül enthielten oder ganz basenfrei waren. Die Zahlen der Elementaranalyse stimmten am besten auf die Formel: $C_{38}H_{49}O_{29}N_{15}P_4$. Diese Tatsachen und die Betrachtungen[2]), die an einer anderen Stelle dargelegt

---

[1]) Vergl. Fußnote 3 auf S. 3149.

[2]) Biochem. Ztschr. **17**, 120 [1909]; diese Berichte **42**, 2703, 2474 [1909].

waren, führten zu der vorläufigen Auffassung über die Zusammensetzung des Moleküls der Hefe-Nucleinsäure in Form der folgenden schematischen Darstellung[1]):

$$
\begin{array}{ll}
O = P \begin{smallmatrix} OH \\ O \end{smallmatrix} & C_5H_8O_4 . C_5H_4N_5 \\
O = P \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} & C_5H_8O_4 . C_5H_4N_5O \\
O = P \begin{smallmatrix} \\ O \end{smallmatrix} & C_5H_8O_4 . C_4H_4N_3O \\
O = P \begin{smallmatrix} O \\ OH \end{smallmatrix} & C_5H_8O_4 . C_4H_3N_2O_2
\end{array}
$$

Der Teil dieses Formelbildes, welcher die Bindung der Purinbasen im Molekül veranschaulicht, ließ sich durch die Auffindung zweier Pentoside des Adenosins und des Guanosins bestätigen.

Nun aber sind Tatsachen bekannt, die mit der Annahme der Identität der Bindungsform der Pyrimidinbasen und der der Purine nicht ganz im Einklang stehen. Bei der Destillation der Nucleinsäure mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1.06 ließ sich eine Menge Furfurolphloroglucid gewinnen, die einem Gehalt von etwa 25 % an *d*-Ribose entsprach. Diese Zahl deutet auf Anwesenheit von nur zwei Molekülen der Pentose in dem Nucleinsäure-Molekul. Sollten auch die Pyrimidine in pentoseartiger Form gebunden sein, so würden vier Moleküle Pentose vorhanden sein müssen, und es müßten dann 48 % Pentose im Molekül der Nucleinsäure anwesend sein. Ferner lassen sich die Purine der Nucleinsäure aus dem Molekül schon durch ganz kurzes Erhitzen mittels verdünnter Mineralsäuren in Freiheit setzen, während zur Darstellung der Pyrimidinbasen ein tieferes Eingreifen nötig ist. Außerdem sind noch von anderen Seiten Bedenken über die Anwesenheit von Pyrimidinbasen im Molekül der Nucleinsäure ausgesprochen worden. So neigen sich Burian[2]) und Schmiedeberg[3]) der Annahme zu, daß das Cytosin sekundär aus den Purinbasen entsteht, und Steudel[4]) ist der Ansicht, daß auch in der Hefe-Nucleinsäure das Uracil primär nicht existiert.

Es ist klar, daß die folgenden Fragen weiterer Aufklärung bedürftig waren: 1. Ist das Cytosin, welches bei der Hydrolyse der Nucleinsäure vorkommt, durch die Zersetzung der Purinbasen entstanden? 2. Wenn nicht, in welcher Form ist es dann im Molekül der

[1]) Mit der Lösung der Frage über die genaue Natur der Bindung der einzelnen Nucleotide im Molekül der Nucleinsäure sind wir jetzt beschäftigt.

[2]) Ergebnisse der Physiol., 3. Jahrg., I. Abt. 98 [1904]; Ztschr. f. physiol. Chem. 51, 438 [1907].

[3]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 57, 309 [1907].

[4]) Abderhaldens Arbeitsmethoden 2, 595 [1910].

Hefe-Nucleinsäure gebunden? 3. Ist auch das Uracil im Molekül der Hefe-Nucleinsäure primär vorhanden?

In vorliegender Untersuchung wird bewiesen, daß das Cytosin nicht aus Purinbasen bei der Spaltung der Nucleinsäure entsteht, und weiter, daß das Cytosin nicht in Form eines Pentosids im Molekül der Nucleinsäure gebunden ist. Es ist uns nämlich gelungen, eine Substanz zu gewinnen, deren Zusammensetzung am besten mit der theoretischen Formel $C_9H_{13}O_5N_3$ übereinstimmt. Die freie Substanz ist zwar nicht in krystallinischer Form erhalten worden, wohl aber ihre Derivate, wie das Sulfat, Chlorhydrat, Pikrat und das Benzoylderivat. Weiter ließ sich die Substanz in das entsprechende Uracilderivat $C_9H_{12}O_6N_2$ überführen, welches sich krystallisieren ließ. Bequemlichkeitshalber schlagen wir für die zwei Substanzen die Namen Cytidin und Uridin vor.

Nach der elementaren Zusammensetzung ist die neue Substanz den Nucleosiden ganz analog, sie zeigt aber sehr beträchtliche Unterschiede in den chemischen und physikalischen Eigenschaften. Wie bekannt, läßt sich die Base in den Nucleosiden mit großer Leichtigkeit bei kurz dauerndem Erhitzen mit sehr verdünnter Mineralsäure abspalten; bei dem Cytidin aber wird das Cytosin nur durch Anwendung von größerer Konzentration der Säure oder beim Erhitzen unter hoherem Druck abgespalten. Bei der Spaltung der Nucleoside entsteht außer der Base eine Pentose, *d*-Ribose, während bei der Spaltung des Cytidins keine Pentose, überhaupt kein Zucker, auch keine Lävulinsäure erhalten werden konnte.

Jedoch gibt die Substanz eine ganz schwache, aber nie fehlende Orcinprobe. Die Intensität der Probe kann bei Anwendung einer konzentrierten Lösung des Cytidins mit der Intensität einer Pentoselösung verglichen werden, die nur Spuren des Zuckers enthält.

Alle Nucleoside besitzen eine ganz beträchtliche Linksdrehung, während das Cytidin nur eine geringe Rechtsdrehung zeigt. Aus dem Inosin erhielten Haiser und Wenzel ein krystallinisches Triacetylderivat. Wäre das Cytidin auch ein Pentosid, so sollte man daraus ein Tetraacylderivat darstellen können. Es war aber unmöglich, eine krystallinische Acetylverbindung daraus zu gewinnen. Das Benzoylderivat krystallisierte leicht aus Alkohol, es enthielt drei Benzoylgruppen, von denen die eine in Bindung mit der Aminogruppe des Cytosins stand. In das Tribenzoylderivat konnten weitere Acetylgruppen nicht eingeführt werden.

Das Cytidin wie auch das Uridin reagieren neutral, auch nach einstündigem Erhitzen mit einer $^n/_{10}$-Lauge. Sie enthalten also keine Säurelactone im Molekül.

Die genaue Konstitution der Substanzen ist noch nicht aufgeklärt. Da aber die Gewinnung des Cytidins mit großer Mühe verbunden ist, wird man mit der Lösung der Frage einige Zeit warten müssen. Es muß aber erwähnt werden, daß das Verhalten der Pyrimidinbasen im Cytidin und Uridin ganz ähnlich dem Verhalten der Basen in den Nucleinsäuren ist; und weiter, daß die Auffindung dieser Substanz das Resultat der Destillation der Nucleinsäure mit Salzsäure leicht erklärlich macht. Ist nämlich die Menge der Pentose im Nucleinsäure-Molekül nur den Purinbasen äquivalent, so läßt sich ihr Gehalt im Molekül zu 25 % berechnen. Diese Zahl ließ sich in der Tat bei der Furfurol-Destillation mittels Salzsäure erhalten.

Die Auffindung des Cytidins gibt auch Auskunft über die dritte der im Beginn dieser Mitteilung aufgestellten Fragen, nämlich über die primäre Natur des Uracils im Molekül der Hefe-Nucleinsäure. Darüber kann man aus dem Verhältnis des Stickstoffs in Form von primären Aminogruppen zu dem Totalstickstoff im Molekül der Nucleinsäure einen Schluß ziehen. van Slyke gelang es nämlich im hiesigen Laboratorium, das Verfahren der Aminstickstoff-Bestimmung so zu verbessern, daß die Bestimmung mit absoluter Genauigkeit sich ausführen läßt. Nun berechnet sich das Verhältnis des Aminstickstoffs zum Totalstickstoff zu 3 : 15 im Falle, daß die Nucleinsäure die vier Basen enthält, und 3 : 13, wenn nur die drei Basen Adenin, Guanin und Cytosin vorhanden wären. In der Tat gelang es, das Verhältnis zu 3 : 15 zu bestimmen. Außerdem gelang es, bei 5-stündiger Hydrolyse der Mutterlauge von Cytidin mit 5-proz. Schwefelsäure Uracil zu gewinnen. Die Isolierung des Uridins aus den Produkten der Hydrolyse ist wegen der größeren Löslichkeit der Substanz und der Schwierigkeit, irgend welche charakteristische Verbindung zu gewinnen, noch nicht gelungen. Wir hoffen aber, alle Schwierigkeiten überwinden zu können.

Ehe zur Mitteilung des experimentellen Teiles übergegangen wird, sollen noch einige Tatsachen über die Nucleoside erwähnt werden. Es gelang nämlich, das Adenosin in Inosin überzuführen und das Guanosin in Xanthosin. Damit ist ein weiterer Beweis dafür geliefert, daß das Nucleosid der Inosinsäure und der Hefe-Nucleinsäure eine identische Bindungsform besitzen, und auch ein weiterer Beweis dafür, daß die Pentose in der Inosinsäure und in der Hefe-Nucleinsäure identisch sind.

Experimenteller Teil.

Methode zur Gewinnung der Nucleoside und des Cytidins.

Das ältere, mit Erfolg angewandte Verfahren zur Gewinnung der Nucleoside erwies sich als ungenügend bei der Isolierung der Pyri-

midinkomplexe. Zu ihrer Gewinnung müssen die folgenden Bedingungen eingehalten werden. Erstens muß die Phosphorsäure-Abspaltung möglichst vollständig sein, zweitens muß man die Einführung von anorganischen Reagenzien in das Reaktionsgemisch möglichst vermeiden. Nach längeren Versuchen erwies sich das folgende Verfahren als das brauchbarste.

100 g Nucleinsäure werden in einer Lösung von 80.0 ccm wäßrigem Ammoniak in 420.0 ccm Wasser aufgelöst. Die Lösung wird dann im Autoklaven bei 175—180° $3^1/_2$ Stunden erhitzt. Die Dauer und die Temperatur der Erhitzung müssen ganz genau eingehalten werden, damit Schwierigkeiten bei der Darstellung der Nucleoside und des Cytidins vermieden werden. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer scheinbar homogenen Gallerte. Nach dem Umrühren läßt sich aber das Roh-Guanosin ganz leicht abfiltrieren. Das Filtrat wird dann von Ammoniak, Phosphorsäure und phosphorsäurehaltigen Substanzen möglichst befreit. Um das zu erreichen, verdünnt man das Filtrat mit heißem Wasser und versetzt so lange mit heißer konzentrierter Barytlösung, als noch ein Niederschlag von phosphorsaurem Barium entsteht. Das Filtrat von diesem wird im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, in wenig heißem Wasser gelost und vom Baryt möglichst quantitativ befreit. Sollte die Lösung noch alkalisch reagieren, so wird sie mit Schwefelsäure neutralisiert oder ganz schwach sauer gemacht. Sie wird dann mit Pikrinsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; dieser besteht aus rohem Adenosin-Pikrat. Da dabei eine ganz erhebliche Menge von Pikrinsäurelösung angewandt werden muß, so wird die ursprüngliche Lösung beträchtlich verdünnt. Das Filtrat von Adenosinpikrat enthält noch einen Teil dieser Substanz in Lösung. Will man Verluste an Adenosin möglichst vermeiden, so engt man das Filtrat bei vermindertem Druck bis auf etwa 400—500 ccm ein und läßt das Adenosinpikrat sich ausscheiden. Dabei kann aber ein Teil des Cytidin-Pikrats mitgefällt werden. Kommt es nur darauf an, möglichst gute Ausbeute an Cytidin zu erhalten, so tut man besser daran, das Filtrat vom ersten Pikrinsäure-Niederschlag sogleich auf Cytidin zu verarbeiten. Das Verfahren zum Trennen der Pyrimidinkomplexe von den Nucleosiden gründet sich auf die leichtere Zersetzlichkeit der letzteren mittels verdünnter Mineralsäuren. Das Filtrat von Adenosinpikrat wird mit 2-proz. Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt und das abgekühlte Reaktionsprodukt von der Pikrinsäure befreit. Die frei gemachten Purinbasen werden mit Quecksilbersulfatlösung entfernt. Das Filtrat wird von Quecksilber und von Schwefelsäure befreit, bei vermindertem Druck bis zu einem ganz kleinen Volumen eingedampft und mit Pikrinsäure versetzt, bis die Lösung opalescierend geworden ist. Diese Lösung wird dann wieder zu einem ganz kleinen Volumen bei vermindertem Druck eingedampft. Es scheidet sich dabei das Cytidinpikrat aus. Zur Reinigung wird es in wenig heißem Alkohol gelöst und umkrystallisiert. Schmp. 185—187° (unkorr.).

Im Toluol-Vakuumexsiccator getrocknet, hatte die Substanz die folgende Zusammensetzung:

0.1284 g Sbst.: 0.1796 g CO_2, 0.0538 g H_2O. — 0.1206 g Sbst.: 19.2 ccm N (24°, 764 mm).

$C_9H_{13}O_5N_3 . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. C 38.14, H 3.40, N 17.79.
Gef. » 38.15, » 3.81, » 18.31.

Alle Versuche, die freie Substanz in krystallinischer Form zu erhalten, waren vergeblich. Es wurde dann versucht, das Pikrat in das Sulfat überzuführen, welches in schön krystallinischer Form erhalten wurde, und aus dem Sulfat die freie Substanz zu erhalten, aber auch das gelang nicht. Zur Darstellung des Sulfats wurde das Pikrat von Pikrinsäure mittels Schwefelsäure und Äther befreit, dann die Schwefelsäure mit Barytwasser entfernt, bei vermindertem Druck bis zu ganz kleinem Volumen eingedampft und wieder mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich dabei das Sulfat beim Stehen der Lösung in Form von langen, prismatischen Nadeln aus. Um die Ausscheidung des Sulfats zu beschleunigen, gibt man zu der Sulfatlösung Alkohol bis zur beginnenden Opalescenz. Das Sulfat krystallisierte ohne Krystallwasser und besaß den Schmp. 233°. Mit Orcin und Salzsäure erhitzt, gibt die Substanz eine ganz schwache, aber nie fehlende Violettfärbung. Die Zusammensetzung der Substanz war:

0.1196 g Sbst.: 0.1666 g CO_2, 0.0526 g H_2O. — 0.1214 g Sbst.: 15.2 ccm N (26°, 767 mm). — 0.1012 g Sbst.: 0.416 g $BaSO_4$.

$(C_9H_{13}O_5N_3)_2H_2SO_4$. Ber. C 37.00, H 4.80, N 14.24, S 5.48.
Gef. » 37.23, » 4.90, » 14.35, » 5.65.

Das optische Drehungsvermögen der Substanz war das folgende: 0.4444 g der Substanz wurden in 4.0 ccm 1-proz. Schwefelsäure gelöst. Gesamtgewicht 4.4434 g, im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht drehte die Lösung + 3.43°. Nach einer halben Stunde war die Drehung bei + 3.30° konstant. Mithin ohne Berücksichtigung des spez. Gewichts

$$[\alpha]_D^{30} = + 29.7°.$$

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der freien Base wurden 1.5119 g der Substanz in berechneter Menge von $^n/_{10}$-Barythydratlösung aufgelöst und filtriert. Im 0.865-dm-Rohr bei Natriumlicht drehte die Lösung 0.58°. Mithin ohne Rücksicht auf das spez. Gewicht

$$[\alpha]_D^{20} = + 19.14°.$$

Das Chlorhydrat wurde aus dem Pikrat auf analoge Weise wie das Sulfat dargestellt. Schmp. 218° (unkorr.) Es gab die folgenden analytischen Werte.

0.1175 g Sbst. (in Wasser gelöst und nach Volhard titriert): 0.01562 g Cl.

$(C_9H_{13}O_5N_3)HCl$. Ber. Cl. 12.38. Gef. Cl 12.06.

Um nun nähere Auskunft über die Eigenschaften der Stickstoff- und Sauerstoffatome im Molekül zu erhalten, haben wir die Einwirkung von salpetriger Säure, von Essigsäureanhydrid und von verdünnten Alkalien untersucht.

Mit salpetriger Säure wurde das Experiment in dem von Dr. D. D. van Slyke in diesem Laboratorium konstruierten Apparate (vgl. S. 3170) ausgeführt. In einem Vorversuch haben wir uns davon überzeugt, daß nach dem Verfahren von van Slyke auch Aminopurine und Aminopyrimidine quantitativ den Stickstoff der primären Aminogruppe abspalten.

Zum Versuche wurden 0.1720 g Substanz genommen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure wurde 2 Stunden lang fortgesetzt. Nach dieser Zeit war eine weitere Entwicklung von Stickstoff nicht mehr bemerkbar. Es entwickelten sich 14.2 ccm N bei 24° und 760 mm, von welchen die Hälfte aus dem Cytidin stammte.

$C_5H_9O_4.C_4H_4ON_3$ Amino-N. Ber. 0.00792. Gef. 0.00783.

Daraus läßt sich schließen, daß im Molekül des Cytidins nur eine primäre Aminogruppe vorhanden ist.

Der Versuch, ein krystallinisches Acetylderivat zu erhalten, welches aus Inosin so leicht darstellbar ist, mißlang. Zwecks Benzoylierung wurde das Sulfat nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt. Das auf diese Weise erhaltene Derivat ist unlöslich in Wasser, mäßig leicht löslich in heißem und wenig löslich in kaltem Alkohol. Es kann daher auf diese Weise umkrystallisiert werden. Da die Substanz in Benzol leicht löslich ist, kann man sie auch aus der Benzollösung mit Alkohol fällen. Unter beiden Bedingungen scheidet sich die Substanz in langen primatischen Nadeln vom Schmp. 205° (unkorr.) aus. Mit salpetriger Säure nach dem Verfahren von van Slyke behandelt, entwickelte die Substanz keinen Stickstoff.

Eine Stickstoffbestimmung gab die folgenden Zahlen:

0.1180 g Sbst.: 7.6 ccm N (über 50-proz. Kalilauge) (22°, 754 mm).

$C_9H_{10}O_5N_3(C_6H_5CO)_3$. Ber. N 7.57. Gef. 7.47.

Zur Bestimmung der Benzoylzahl wurden 0.1120 g Substanz in 25 ccm Natriummethylat eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. 25 ccm Methylat entsprachen 111.5 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. Nach dem Erhitzen wurden zum Neutralisieren der Lösung 105.6 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 verbraucht, die Benzoesäure neutralisierte also 5.9 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Die Theorie für ein Tribenzoylderivat verlangt 6.06 ccm.

Es wurde nun ein Versuch gemacht, das Benzoylderivat mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetylieren. Die Substanz löst sich leicht in heißem Anhydrid, scheidet sich aber beim Abdampfen der Lösung fast quantitativ aus. Der Acetylierungsversuch wurde mit dem Niederschlag wiederholt. Die so erhaltene Substanz wurde aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert.

Die Stickstoffbestimmung gab die folgenden Zahlen:

0.1010 g Sbst.: 6.6 ccm N (über 50-proz. KOH) (25°, 763 mm).

$C_9H_{10}O_5N_3(C_6H_5CO)_3$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.53.

Für die Bestimmung der Säurezahl wurden 0.1540 g Sbst. mit Natriummethylat erhitzt. Die abgespaltenen Säuren neutralisierten 8.68 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Die Theorie für das Tribenzoylderivat verlangt 8.35 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH. Die Substanz ist also durch Behandeln mit Acetanhydrid unverändert geblieben.

Um das Verhalten des Cytidins gegen verdünnte Alkalien zu prüfen, wurden 0.1530 g der Substanz in 20.0 ccm $^{n}/_{10}$-Natronlauge aufgelöst und etwa 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wurde dann mit $^{n}/_{10}$-Schwefelsäure zurücktitriert. Gebraucht wurden 20 ccm zum Neutralisieren. Die Substanz enthielt also keine lactonartige Bindung.

Hydrolyse des Cytidins.

5.0 g Sulfat wurden in 150.0 ccm 10-proz. Schwefelsäure gelöst und im Einschmelzrohr 4 Stunden in einem Ölbade von 125° erhitzt. Die resultierende Flüssigkeit enthielt nur Spuren von Melanin und war ziemlich hell geblieben. Sie reduzierte Fehlingsche Lösung auch nach dem Erhitzen nicht. Die Flüssigkeit wurde mit gereinigtem Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde auf Lävulinsäure und andere Fettsäuren untersucht. Es ließ sich zwar aus dem Rückstande dieses Auszuges eine kleine Quantität eines Silbersalzes gewinnen, aber beim Umkrystallisieren blieben nur Spuren davon übrig.

Die mit Äther ausgezogene Flüssigkeit wurde mit Barytlösung von Schwefelsäure quantitativ befreit, bei vermindertem Druck eingedampft und nach dem Verfahren des einen von uns zur Gewinnung des Cytosins[1]) mit Pikrinsäure behandelt. Es bildete sich ein Pikrat vom Aussehen des Cytosinpikrats, welches nicht umkrystallisiert einen Gehalt von 24.47% Stickstoff aufwies, während Cytosinpikrat 24.71% Stickstoff verlangt. Die Ausbeute an diesem Pikrat betrug 1.5 g. Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge schied sich wiederum ein Niederschlag vom Aussehen des Cytosinpikrates aus. Die Ausbeute betrug diesmal 2.5 g. Der erste und der letzte Niederschlag wurden vereinigt, umkrystallisiert und zur Analyse gebracht.

0.1162 g Sbst. (im Toluolbad bei vermindertem Druck über P_2O_5 getrocknet): 0.1496 g CO_2, 0.0288 g H_2O.

$C_4H_5ON_3.C_6H_2(NO_2)_3(OH)$. Ber. C 35.29, H 2.35.
Gef. » 35.20, » 2.75.

Schmp. 275° (korr.). Es lag also Cytosin-pikrat vor. Es war aber auch klar, daß die Hydrolyse nicht einfach unter Bildung von Cytosin und dem basenfreien Rest verlief, sondern daß dabei noch tiefer eingreifende Reaktionen stattfanden. Um einen Einblick in den quantitativen Verlauf der Reaktion zu gewinnen, haben wir einen zweiten Versuch

[1]) Levene, Ztschr. f. physiol. Chem. **37**, 402 [1902].

angestellt, bei welchem die Ammoniakbildung und das optische Drehungsvermögen der Lösung nach der Hydrolyse bestimmt wurden.

1.5043 g des Sulfates wurden in 50 ccm 5-proz. Schwefelsäure aufgelöst und in einem zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden im Ölbade von 125° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde mit Tierkohle entfärbt und auf ein Volumen von 100 ccm gebracht; Drehungsvermögen im 1-dm-Rohr 0.18°. Dadurch wurde erwiesen, daß der basenfreie Rest bei der Hydrolyse nicht vollkommen zerstört war. Das Cytosin erlitt aber auch eine teilweise Zersetzung, da 15.8% des Gesamtstickstoffs der Flüssigkeit in Form von Ammoniak vorhanden waren. Die Ammoniakbestimmung wurde nach dem Verfahren von Folin-Schäffer ausgeführt (Luft-Durchblasen nach Zugabe eines Überschusses von Kaliumcarbonat).

Dieser Befund steht in gewissem Widerspruch mit den Resultaten, die Osborne[1]) und Heyl bei der Hydrolyse der Triticonucleinsäure erhielten. Diese Autoren konnten dabei keine Ammoniakbildung beobachten und haben wichtige Schlüsse über die Konstitution der Nucleinsäure daraus gezogen. Das Fehlen des Ammoniaks bei der Hydrolyse der Nucleinsäure könnte vielleicht durch eine Kondensation des Ammoniaks mit der Pentose oder deren Abbauprodukten unter Melaninbildung erklärt werden. Die Ansichten von Osborne und Heyl über die Zusammensetzung der Nucleinsäure ständen dann mit den unserigen ganz im Einklang. Es wurde nun daran gedacht, daß die sekundären Reaktionen vielleicht vermieden werden könnten, wenn die Hydrolyse ohne Zuhilfenahme von Säuren ausgeführt würde. Zu diesem Zweck wurden 1.4720 g Sulfat mit der berechneten Menge $^n/_{10}$-Barythydratlösung von Schwefelsäure befreit, auf ein Volumen von 10 ccm eingeengt und im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden im Ölbade von 160° erhitzt. Die resultierende Flüssigkeit hatte dasselbe Drehungsvermögen wie bei obigem Versuche. Sie enthielt hier 24.35% des Gesamtstickstoffs in Form von Ammoniak, und aus ihr ließ sich leicht das Cytosinpikrat darstellen.

Weitere Untersuchungen über die genaue Konstitution des Cytidins müssen verschoben werden, bis größere Quantitäten der Substanz zur Verfügung stehen.

Uridin.

Da das Cytidin und dessen Derivate in Wasser spielend leicht löslich sind, während das Uracil viel schwerer löslich ist als das Cytosin, wurde daran gedacht, die Arbeit über die Konstitution des Cytidins dadurch zu erleichtern, daß man die Substanz zuerst in den Uracilkomplex des Uridins überführte. Es wurde auch für wünschenswert gehalten, die Eigenschaften des synthetischen Uridins kennen zu

[1]) Osborne und Heyl, Journ. of Physiol. **21**, 157 [1908].

lernen, um die eventuelle Isolierung aus den Spaltungsprodukten der Nucleinsäure zu erleichtern. Da wir uns davon überzeugt hatten, daß bei der Aminstickstoff-Bestimmung nach dem Verfahren von van Slyke die Abspaltung der Amingruppe quantitativ verläuft, wurde versucht, auch die Überführung des Cytidins in Uridin unter Beobachtung derselben Bedingungen auszuführen.

Zu diesem Zwecke wurden 20.0 g des Cytidinpikrates mittels Schwefelsäure und Äther von Pikrinsäure befreit, die Lösung von Schwefelsäure quantitativ befreit, bei vermindertem Druck auf ein Volumen von 70 ccm gebracht, in die Lösung 30 g Kaliumnitrit eingetragen und zu der Lösung 25 ccm Eisessig zugegeben. Es beginnt sofort eine lebhafte Entwicklung von Stickstoff. Nach 5 Stunden war die Reaktion vollständig beendigt. Die Lösung wurde wieder etwas verdünnt, mit 50-proz. Kalilauge zuerst neutralisiert und dann mit derselben Lösung bis zu einem Gehalt von 10% der Lauge gebracht. Diese Lösung wurde hierauf mit Benzoylchlorid benzoyliert. Das erhaltene Benzoylderivat erwies sich als unlöslich in Wasser, als leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und ließ sich nicht in gut krystallinischer Form erhalten; es wurde deshalb verseift mit der Absicht, die freie Substanz zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Benzoylderivat in 140.0 ccm Alkohol gelöst, zu der alkoholischen Lösung eine Lösung von 36.0 g Barythydrat in 800 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Schwefelsäure vom Baryt und vom größten Teile der Benzoesäure befreit: die noch in Lösung gebliebene Benzoesäure wurde mit Äther ausgezogen. Obwohl das ursprüngliche Benzoylderivat mehrere Male mit Wasser gewaschen war, enthielt es doch noch Spuren von Natriumchlorid, zu dessen Entfernung das Reaktionsprodukt nach dem Ausziehen mit Äther mit Silbersulfat behandelt wurde. Das Filtrat vom Silberchlorid wird vom überschüssigen Silber und dann von der Schwefelsäure mittels Barytwasser befreit. Auch nach allen diesen Behandlungen enthielt die Lösung außer dem Uridin noch kleine Mengen von Verunreinigungen; um diese zu entfernen, fällten wir das Uridin mittels Bleizuckerlösung und Barythydratlösung. Der Niederschlag wurde dann vom Blei mit einem Überschuß von Schwefelsäure und von dieser quantitativ mit Barytlösung befreit. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde bei vermindertem Druck bis zu einem ganz kleinen Volumen eingedampft, in einer Schale in den Vakuum-Exsiccator gebracht und bis zur Konsistenz eines Sirups eingeengt. Der sirupartige Rückstand wird dann mit absolutem Alkohol gut umgerührt, bis die Substanz auskrystallisiert. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, scheidet sich das Uridin in langen primatischen Nadeln aus. Schmp. 165° (unkorr.).

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd bei der Temperatur des siedenden Toluols getrocknet. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0.1308 g Sbst.: 0.2128 g CO_2, 0.0632 g H_2O. — 0.1248 g Sbst.: 12.8 ccm N (über 50-proz. KOH) (23°, 755 mm).

$C_9H_{12}O_6N_2$. Ber. C 44.16, H 4.99, N 11.44.
Gef. » 44.36, » 5.36, » 11.79.

Die Lösung der Substanz in Wasser reagierte neutral und blieb so auch nach dem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge. Sie ist optisch-aktiv und zeigt merkbare Multirotation. Die spezifische Drehung nimmt mit zunehmender Konzentration der Lösung ab.

0.3978 g der Substanz, in 4.0 ccm Wasser gelöst, gaben ein Gesamtgewicht von 4.3798 g. Das Drehungsvermögen war im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht + 0.50°. Mithin ohne Berücksichtigung des spez. Gewichtes:

$$[\alpha]_D^{30} = +5.15^0.$$

Ein krystallinisches Acetylderivat herzustellen, gelang auch hier nicht ganz gut. Zwar schieden sich einige lange prismatische Nadeln aus, aber nur nach sehr langem Stehen und in viel eingetrockneter Mutterlauge eingebettet. Es wäre möglich, bei Anwendung von viel mehr Substanz das Acetylderivat krystallinisch zu erhalten, aber gegenwärtig muß darauf verzichtet werden. Wir begnügten uns vorläufig mit der Bestimmung der Acetylzahl. Zu diesem Zwecke wurden 0.2120 g des Uridins mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat acetyliert. Das Reaktionsprodukt wurde bei vermindertem Druck bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, in absolutem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit $^n/_{10}$-Natronlauge alkalisch auf Phenolphthalein gemacht, bald darauf mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure neutralisiert, wieder mit 50 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge verdünnt und eine Stunde am Rückflußkühler zur Verseifung erhitzt. Zur Neutralisation gebraucht 28.5 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure; durch die Essigsäure wurden also 21.5 ccm $^n/_{10}$-Lauge neutralisiert Die Acetylzahl für ein Diacetylderivat verlangt 17.37 ccm und für ein Triacetylderivat 26.06. Es wurde versucht, die Verseifung nach weiterer Zugabe von 25 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge für zwei Stunden zu wiederholen; hierbei wurde aber keine Essigsäure mehr abgespalten. Man ist also berechtigt anzunehmen, daß nur zwei Acetylgruppen in das Molekül des Uridins einführbar sind.

Aminstickstoff-Bestimmung in der Nucleinsäure.

Ehe zur Isolierung des Uracilkomplexes aus den Spaltungsprodukten der Nucleinsäure übergegangen wurde, mußte man die Überzeugung haben, daß die Substanz wirklich im Molekül vorkommt. Da Uracil keine Aminogruppe enthält und die anderen drei Basen je eine Aminogruppe im Molekül enthalten, so könnte man aus dem Verhältnis von Aminostickstoff zum Gesamtstickstoff über die An- oder Abwesenheit von Uracil urteilen. Bei der Anwesenheit des Uracils würde das Verhältnis 3 : 15, bei Abwesenheit 3 : 13 sein.

Zum Versuche wurden etwa 3.0 g der durch Eisessig gereinigten Nucleinsäure in etwa 26 ccm Wasser, welches eine genügende Menge Alkali enthielt, aufgelöst. 10.0 ccm dieser Lösung wurden im Apparate von van Slyke für fünf Stunden der Einwirkung der salpetrigen Säure überlassen. Die Reaktion war

dann vollkommen beendet. Es entwickelten sich 66.2 ccm Stickstoff. 3.0 ccm derselben Lösung wurden zur Gesamtstickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl benutzt. Zum Neutralisieren verbraucht 35.85 ccm $^{n}/_{10}$-Säure. Daraus läßt sich der Gesamtstickstoff der 10 ccm zu 0.1673 g berechnen. Für das Verhältnis 3 : 15 war die Entwicklung von 67.0 ccm Stickstoff, und für das Verhältnis 3 : 13 77.3 ccm Stickstoff zu erwarten. Die gefundene Zahl berechtigt also zur Annahme, daß Uracil im Molekül der Nucleinsäure präformiert vorhanden ist.

Von dem Auftreten des Uridins bei der partiellen Hydrolyse der Nucleinsäure haben wir uns noch dadurch überzeugt, daß wir aus der Mutterlauge des Cytidinpikrates nach vierstündiger Hydrolyse mittels 5-proz. Schwefelsäure das Uracil isolierten. Die Mutterlauge von Cytidinpikrat wurde von Pikrinsäure befreit und mit Mercuriacetatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff behandelt, zum Filtrate vom Mercurisulfid Schwefelsäure bis zu einem Gehalte von 5% zugegeben und dann fünf Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt von Schwefelsäure befreit und das Uracil mit Silbernitrat und Barytlösung gefällt. Aus dem Silberniederschlage ließ sich das Uracil auf übliche Weise darstellen. Die freie Substanz, im Toluolbad bei vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet, gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.1426 g Sbst.: 30.0 ccm N über 50-proz. KOH (21.6°, 768 mm).

$C_4H_4O_2N_2$. Ber. N 25.05. Gef. N 25.12.

Verwandlung des Adenosins in Inosin.

5 g Adenosinpikrat wurden in einer Lösung von 10 g $NaNO_2$ in 30 ccm Wasser heiß gelöst. Beim Abkühlen schied sich pikrinsaures Natrium aus. Ohne zu filtrieren, wurde die Lösung mit 10 ccm Eisessig versetzt und umgerührt. Es trat sofort eine lebhafte Stickstoff-Entwicklung ein; in etwa 5 Minuten war die Reaktion beendet. Nach einigen Stunden wurde die Mischung in Eis gestellt und mit verdünnter Schwefelsäure solange versetzt, bis sie auf Kongopapier schwach sauer reagierte. Die Lösung wurde dann mit mehreren Volumen absoluten Alkohols versetzt und nach einigem Stehen in einer Gefriermischung abgesaugt. Das Filtrat wurde mit einigen Tropfen Ammoniak neutralisiert und zum Sirup eingedampft. Der Rückstand wurde nochmals mit wenig Alkohol versetzt und wieder eingedampft. Er wurde dann mit Essigsäureanhydrid übergossen und einige Minuten gekocht. Der Überschuß von Anhydrid wurde abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform ausgekocht. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde von anorganischen Salzen abfiltriert und das Chloroform abgedunstet. Alle diese Operationen haben wir bei möglichst neutraler Reaktion vorgenommen, um Hydro-

lyse des Ribosids zu vermeiden. Auf diese Weise wurde das entstandene Inosin in ein Acetylderivat übergeführt. Ohne dies zu isolieren, kochte man den Rückstand mit einem Überschuß einer verdünnten Barytlösung eine halbe Stunde. Das Barium wurde mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure gefällt; dann haben wir, um kleine Mengen aus dem Chloroform entstandener Salzsäure zu entfernen, mit wenig Silbersulfat versetzt. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Überschuß des letzteren vertrieben und das Filtrat mit reinem Bleiessig genau gefällt. Das Filtrat wurde mittels Blei und Ammoniak gefällt.

Auf diese Weise wurde das Inosin von allen Verunreinigungen befreit. Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff gründlich zerlegt und das wasserklare Filtrat eingeengt. Das Inosin blieb als krystallinische Masse zurück. Es wurde aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz war wasserfrei und glich im ganzen Aussehen dem aus Carnin dargestellten Inosin. Zur Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

0.1457 g Sbst.: 27 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{10}H_{12}O_5N_4$. Ber. N 20.89. Gef. N 21.12.

Die Substanz wurde gleichzeitig mit dem Inosin aus Carnin auf den Schmelzpunkt geprüft. Im Capillarrohr rasch erhitzt, schmolzen sie zusammen bei 218° (korr.). Die optische Bestimmung wurde in alkalischer Lösung gemacht, weil die Substanz nur in warmem Wasser genügend löslich ist und beim Abkühlen sich rasch abscheidet.

0.3544 g Sbst. wurden in 1.4 ccm *n*-NaOH und 2.2 ccm H_2O gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 3.962 g. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht bei 20° 6.48° nach links. Ohne Berücksichtigung des spez. Gewichts ist $[\alpha]_D^{20} = 72.45^0 (\pm 0.2^0)$. Inosin aus Carnin wurde auf dieselbe Weise optisch geprüft. 0.5022 g Sbst. wurden in 2 ccm *n*-NaOH und 3 ccm H_2O gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 5.5155 g. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 20° 6.64° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = 72.92^0 (\pm 0.2^0).$$

Die optische Untersuchung in alkalischer Lösung muß möglichst rasch ausgeführt werden, weil nach einigem Stehen sich das Natriumsalz des Inosins in schön ausgebildeten, öfters zentimeterlangen Prismen auszuscheiden anfängt. Diese Verbindung gehört zu den schönsten Verbindungen der Nucleoside und kann, da bei den anderen auf dieselbe Weise kein Auskrystallisieren beobachtet wurde, wohl zur Charakterisierung des Inosins dienen. Analysiert wurde es nicht. Aus beiden Inosinen wurde dieses Salz erhalten. Es kann also kein Zweifel über die Identität dieser Substanzen vorliegen. Man muß demnach annehmen, daß, weil bei der Desamidierung nur die Aminogruppe in Reaktion eintritt, die Bindungsstelle der Ribose im Adenosin die gleiche ist wie beim Inosin.

Verwandlung des Guanosins in Xanthosin.

10 g Guanosin wurden mit einer Lösung von 25 g $NaNO_2$ in 75 ccm Wasser aufgekocht. Das Guanosin schied sich beim Abkühlen wieder als eine Gallerte aus, die mit einem Glasstab zerteilt wurde. Es wurden nun 25 ccm Eisessig zugegeben und tüchtig durchgeschüttelt, bis alles Guanosin in Lösung gegangen war und die heftige Stickstoff-Entwicklung aufgehört hatte, was nach etwa 5 Minuten der Fall war. Die Lösung wurde nun mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und abgekühlt. Beim Reiben fängt alsbald die Krystallisation des Xanthosins an, das sich als gelbes, krystallinisches Pulver rasch am Boden des Gefäßes absetzt. Nach 24 Stunden wurde es abfiltriert. Die Ausbeute betrug 6 g. Durch Umkrystallisieren unter Anwendung von Tierkohle kann man es nicht von den gelben Beimengungen befreien. Zu diesem Zwecke wurde es in heißem Wasser gelöst, noch heiß mit ein paar Tropfen Bleizucker versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Aufkochen wurde das Schwefelblei abfiltriert, und beim Erkalten schied sich das Xanthosin in farblosen, glänzenden, öfters zentimeterlangen Prismen ab. Es ist das schönste der Nucleoside. Im Capillarrohr rasch erhitzt, verkohlt es bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht aber beim Erhitzen. In heißem, verdünntem Alkohol ist es auch löslich und krystallisiert beim Abkühlen beim längeren Stehen langsam in harten Warzen ohne Krystallwasser. Für die Analyse wurde es an der Luft bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0.2026 g Sbst. wurden über P_2O_5 im Vakuum bei 110° erhitzt: 0.0230 g H_2O.
0.1191 » » » » » » » » » » 0.0131 » »

$C_{10}H_{12}O_6N_4 + 2 H_2O$. Ber. H_2O 11.25. Gef. H_2O 11.35, 11.00.

0.1060 g Sbst. (wasserfrei): 17.7 ccm N über 50-proz. KOH (22°, 772 mm).

$C_{10}H_{12}O_6N_4$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.63.

Die Substanz zeigt alle die allgemeinen Reaktionen der Nucleoside. Mit Orcin und Salzsäure gibt sie sehr stark die Pentosen-Reaktion. Von Mineralsäuren wird sie leicht hydrolysiert und reduziert dann Fehlingsche Lösung. Nach der Hydrolyse wurde Xanthin leicht erhalten.

0.1404 g Sbst. (über P_2O_5 bei 110° getrocknet): 45.6 ccm N (22°, 761 mm)

$C_5H_4O_2N_4$. Ber. N 36.84. Gef. N 36.65.

Für die optische Bestimmung wurde das Xanthosin in Alkali gelöst.

0.4471 g Sbst. (krystallwasserhaltig) in 3.1 ccm 0.5-*n*-NaOH und 1.5 ccm H_2O gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 5.2517 g. Spez. Gewicht 1.039. Drehte im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht und bei 30° 4.53° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{30} = -51.21°.$$

488. P. A. Levene und F. B. La Forge: Über die Tritico-nucleinsäure.

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Alle Nucleinsäuren können nach den Resultaten der neuesten Untersuchungen in zwei Formen auftreten: 1. Säuren, welche eine Base enthalten, die mit *d*-Ribose-phosphorsäure in glykosidähnlicher Bindung vereinigt ist und so das Molekül der Nucleinsäure bildet, 2. kompliziertere Säuren. Diese unterscheiden sich wieder je nach der Herkunft in tierische und pflanzliche. Von den pflanzlichen Nucleinsäuren sind bisher nur zwei bekannt geworden, die Hefenucleinsäure, von Altman[1]) gefunden, und die Triticonucleinsäure (aus Weizenembryo), von Osborne und Harris[2]) entdeckt. Die elementare Zusammensetzung und die Spaltungsprodukte der Triticonucleinsäure sind von Osborne und Harris, sowie von Osborne und Heyl[3]) sorgfältig studiert worden. Levene[4]) hat nun das Verfahren zur Reinigung der Hefenucleinsäure verbessert und dabei eine Säure erhalten, die in der elementaren Zusammensetzung der Substanz von Osborne und Harris sehr nahestand. Auch erhielt man bei der Hydrolyse dieser Nucleinsäure dieselben Ausbeuten an den einzelnen Komponenten, wie bei der Triticonucleinsäure. Auf Grund dieser Befunde hat Levene die Vermutung ausgesprochen, daß die beiden Nucleinsäuren pflanzlicher Herkunft identisch seien. Seitdem haben Levene und Jacobs[5]) bis zu gewissem Grade die Verbindungsform der einzelnen Komponenten im Hefenucleinsäure-Molekül durch die Auffindung der Nucleoside Guanosin und Adenosin, sowie von Cytidin bei der partiellen Hydrolyse aufgeklärt. Um über die Verwandtschaft der beiden Nucleinsäuren eine Entscheidung zu treffen, war es wichtig, die Darstellung derselben Komplexe auch bei der partiellen Hydrolyse der Triticonucleinsäure durchzuführen. In der Tat ist das auch gelungen, und damit ist die Identität der beiden Substanzen wahrscheinlich gemacht.

Die Natur der Pentose in der Triticonucleinsäure als *d*-Ribose ist dadurch sichergestellt.

[1]) Altman, Arch. f. Anatomie u. Physiol. **1889**, 529.

[2]) Osborne und Harris, Ztschr. f. physiol. Chem. **36**, 85 [1902].

[3]) Osborne und Heyl, Amer. Journ. of Physiol. **21**, 157 [1908].

[4]) Biochem. Ztschr. **17**, 120 [1909].

[5]) Diese Berichte **42**, 2474, 2703 [1909].

Experimenteller Teil.

Triticonucleinsäure stellten wir unter geringer Abänderung der Vorschrift von Osborne und Harris[1]) dar.

23 kg Mehl aus Weizenembryonen wurden mit 200 l Wasser gut durchgerührt, das Extrakt durch ein Tuch geseiht und 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Die trübe Flüssigkeit wurde dann vom Absatz abgegossen und nach Zugabe von 1 l 40-proz. Salzsäure mit einer Lösung von 30 g Pepsin versetzt. Nach 36-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Flüssigkeit vom ungelösten Nuclein abgegossen und dieses mit etwa 50 l 0.2-prozentiger Salzsäure aufgeschlämmt und noch einmal 24 Stunden mit Pepsin der Verdauung unterworfen.

Nach dem Auswaschen wurde das Nuclein in ca. 30 l Wasser aufgeschlämmt und soviel Kalilauge zugegeben, bis fast vollständige Lösung eintrat und die Flüssigkeit alkalisch reagierte. Dann wurde mit einer gesättigten Pikrinsäurelösung das Eiweiß ausgefällt. Das Filtrat lieferte bei Zugabe von Salzsäure einen flockigen Niederschlag, der sich bald zu einer festen Masse zusammenballte. Die so erhaltene rohe Nucleinsäure wurde in einem kleinen Überschuß von Kalilauge gelöst, nach dem Filtrieren mit Essigsäure angesäuert und durch Eingießen in das 10-fache Volumen Alkohol gefällt.

Nach dem Absetzen wurde der verdünnte Alkohol vom Niederschlag abgegossen und dieser unter starkem Alkohol 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde er abfiltriert und mehrmals mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeute betrug 325 g.

Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in wenig Ammoniakwasser gelöst und in einen großen Überschuß (für 100 g 10 l) von Eisessig gegossen. Nach dem Absetzen wurde auf der Nutsche filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Ein Produkt, das 3-mal so behandelt worden war, hatte die folgende Zusammensetzung:

0.2258 g Sbst.: 0.3010 g CO_2, 0.0928 g H_2O. — 0.1912 g Sbst.: 23.45 ccm $^n/_{10}$-NH_3 (Kjeldahl). — 0.1865 g Sbst.: 22.65 ccm $^n/_{10}$-NH_3. — 0.5130 g Sbst.: 3 ccm $^n/_{10}$-NH_3[2]). — 0.3829 g Sbst.: 2.25 ccm $^n/_{10}$-NH_3. — 0.4881 g Sbst.: 0.1392 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.4140 g Sbst.: 0.1212 g $Mg_2P_2O_7$.

Gef. C 36.35, H 4.56, N 17.18, NH_3 0.82, P 7.94.

Die kleine Abweichung dieser analytischen Zahlen von denen, die Osborne und Harris für Triticonucleinsäure und Levene für Hefenucleinsäure fanden, kann durch Verunreinigung mit Ammoniumacetat verursacht gewesen sein. Es wurde auf weitere Reinigung verzichtet, da die Hauptaufgabe dieser Arbeit die Darstellung der Produkte der partiellen Hydrolyse war.

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. 35, 85 [1902].

[2]) NH_3 wurde so bestimmt, daß man die Substanz in KOH löste und das NH_3 durch einen Luftstrom in eine abgemessene Menge $^n/_{10}$-H_2SO_4 trieb.

Die Substanz war optisch-aktiv und drehte nach rechts. Sie besaß alle Eigenschaften der Hefenucleinsäure.

50 g Nucleinsäure, in 250 ccm 2-prozentigem Ammoniak gelöst, wurden 3½ Stunden im Autoklaven auf 160° erhitzt. Nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank war fast alles Guanosin gallertartig ausgeschieden. Nach dem Abfiltrieren wurde das Rohprodukt in 500 ccm heißem Wasser gelost und mit überschüssigem Bleiessig versetzt. Der entstandene braune Niederschlag wurde dann heiß abfiltriert und aus dem Filtrat durch Ammoniak die Bleiverbindung ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen wurde diese in 500 ccm Wasser aufgeschlemmt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem Filtrat vom Bleisulfid erhielten wir ca. 1 g Guanosin. Um die mit dem Bleisulfid zurückbleibende Hauptmenge zu gewinnen, haben wir den Bleiniederschlag mit 10-prozentiger Essigsäure ausgekocht und nach dem weiteren Einleiten von Schwefelwasserstoff auf der Nutsche heiß filtriert. Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen konzentriert, wobei der Rest des Produktes beim Abkuhlen auskrystallisierte. Gesamte Ausbeute 3.7 g.

0.1714 g lufttrockne Sbst. verloren im Vakuum uber P_2O_5 bei 115° 0.0189 g H_2O.

$(C_{10}H_{13}O_5N_5)_2H_2SO_4$. Ber. H_2O 11.28. Gef. H_2O 11.03.

0.1525 g wasserfreie Sbst: 0.2358 g CO_2, 0.0644 g H_2O.

$C_{10}H_{13}O_5N_5$. Ber. C 42.40, H 4.59.
Gef. » 42.18, » 4.69.

0.1497 g wasserfreie Sbst. in 5 ccm $^n/_{10}$-NaOH gelost. Gesamtgewicht der Losung 5.1951 g. Drehte im 1-dm-Rohr mit Natriumlicht 1.74° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -60.4^0 (\pm 0.3^0).$$

Adenosin. Das Filtrat vom Roh-Guanosin wurde nach dem Auskochen mit Bariumcarbonat stark eingeengt und, da sich kein Guanosin mehr ausschied, mit einer wäßrigen Lösung von ca. 4 g Pikrinsäure versetzt.

Das ausgeschiedene Adenosinpikrat wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5.47 g.

Das Pikrat wurde in heißem Wasser gelöst, noch heiß mit Toluol ausgeschüttelt, bald nach dem Abkühlen mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die von Pikrinsäure befreite Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, die Lösung auf ein ganz kleines Volumen im Vakuum eingedampft und dann im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure weiter konzentriert, wobei bald die Krystallisation des freien Adenosins

anfing. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhielt man ein fast farbloses Produkt.

0.1976 g lufttrockne Sbst. verloren bei 115° im Vakuum über P_2O_5 0.0182 g H_2O.

$C_{10}H_{13}O_4N_5$ $1^1/_2 H_2O$. Ber. H_2O 9.10. Gef. H_2O 9.21.

0.1273 g wasserfreie Sbst.: 0.2088 g CO_2, 0.0532 g H_2O.

Ber. C 44.94, H 4.87.
Gef. » 44.75, » 4.64.

0.1794 g wasserfreie Sbst. in 5 ccm $^n/_{10}$-NaOH gelöst. Gesamtgewicht der Lösung 5.2362 g. Drehte im 1-dm-Rohr bei Natriumlicht 2.23° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -65.1^0 (\pm 0.2^0).$$

Cytidin. Das Filtrat vom Adenosinpikrat enthält neben anderem das Pikrat des Cytidins. Um letzteres zu gewinnen, haben wir die auf 1 l verdünnte Lösung zur Zerstörung der anderen Komplexe nach Zugabe von 20 g Schwefelsäure zwei Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Pikrinsäure mit Äther ausgeschüttelt und zur Entfernung der Purinbasen mit einem Überschuß einer Mercurisulfatlösung 12 Stunden stehen gelassen. Die vom Purinquecksilber abfiltrierte Lösung wurde mittels Schwefelwasserstoff vom Quecksilber und durch Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreit und dann mit einer wäßrigen Lösung von ca. 3 g Pikrinsäure bis auf ca. 15 ccm im Vakuum eingedampft. Das Pikrat schied sich als nicht deutlich krystallinisches Pulver aus der heißen Lösung aus. Es wurde aus ca. 10 Teilen Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2.8 g.

Das Pikrat wurde in das Sulfat übergeführt und als solches analysiert. Um das Sulfat zu gewinnen, haben wir die Pikrinsäure genau wie beim Adenosin entfernt. Nach der Behandlung mit Bariumcarbonat wurde die Lösung mit etwas Tierkohle geschüttelt und auf 5—7 ccm im Vakuum konzentriert, dann wurden etwa 50 ccm Alkohol zugegeben und mit Schwefelsäure angesäuert, bis die Lösung sauer auf Kongo reagierte, wobei die Krystallisation des Sulfats alsbald anfing.

Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1465 g Sbst.: 0.0589 g $BaSO_4$. — 0.1260 g Sbst.: 0.1717 g CO_2, 0.0561 g H_2O.

$(C_9H_{13}O_5N_3)_2H_2SO_4$. Ber. C 36.98, H 4.79, S 5.48.
Gef. » 37.15, » 4.94, » 5.51.

489. P. A. Levene: Über das bei der tryptischen Verdauung der Gelatine auftretende Prolyl-glycin-anhydrid.

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 2. August 1910.)

Als Emil Fischer bei der Hydrolyse der Proteine das Vorkommen von α-Prolin feststellte, war er der Ansicht, daß noch Beweise zur Entscheidung der Frage über die primäre oder sekundäre Herkunft der Substanz fehlten. Es ist mir dann in Gemeinschaft mit Wallace und Beatty[1]) gelungen, bei der tryptischen Verdauung der Gelatine das Prolyl-glycin-anhydrid zu gewinnen. In diesem Befunde könnte man gewissermaßen einen Beweis für die primäre Herkunft des Prolins sehen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 5.0 g auf ein Kilo Gelatine bei 8-monatlicher Verdauung. Wird Rücksicht darauf genommen, daß Gelatine überhaupt sehr wenig von proteolytischen Enzymen angegriffen wird, so daß Kühne und in jüngster Zeit auch Tierfelder der Ansicht waren, daß Gelatine überhaupt nicht verdaut wird, und weiter, daß das Anhydrid wegen seiner großen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht quantitativ isolierbar war, so wird man finden, daß die Ausbeute eine nicht unbeträchtliche war. Nun ist aber die Substanz bei 8-monatlicher Verdauung erhalten worden, und es war nicht ausgeschlossen, daß während dieser Zeit noch sekundäre Reaktionen sich abspielen könnten. Hr. Geheimrat E. Fischer hat mich auf diese Möglichkeit freundlichst aufmerksam gemacht. Es war deswegen wünschenswert, den Versuch bei nur kurzdauernder Einwirkung des Enzymes zu wiederholen. Noch aus einem zweiten Grunde war die Wiederholung nötig. E. Fischer und Reif[2]) haben Prolyl-glycin-anhydrid synthetisch dargestellt, welches von dem bei der Verdauung entstandenen sich im Schmelzpunkt beträchtlich unterschied, und dieser Unterschied bedurfte der Erklärung.

Der vorliegende Versuch wurde am 5. August vergangenen Jahres angesetzt und am 29. August abgebrochen. Das Anhydrid des Peptids ließ sich dabei ohne Schwierigkeiten darstellen. Es ließ sich weiter beweisen, daß der Unterschied im Schmelzpunkt zwischen der synthetischen Substanz und der bei Verdauung aus Gelatine entstandenen dadurch verursacht war, daß die Substanz während der Einwirkung des Enzymes eine partielle Racemisierung erlitten hatte. Die optisch-inaktive Form besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine größere Löslichkeit im Alkohol-Äther-Gemisch.

[1]) Diese Berichte **39**, 2060 [1906]. [2]) Ann. d. Chem. **363**, 118 [1908].

Einige Zeit nach dem Abschluß dieses Experiments ist es E. Fischer und Buchner[3]) gelungen, aus Gelatine α-Prolin bei Barythydrolyse ohne Anwendung der Estermethode zu isolieren und auf diese Weise den Beweis für den primären Ursprung des Prolins zu erbringen.

Die Resultate des vorliegenden Experiments können nun als eine weitere Bestätigung dieser Ansicht von E. Fischer dienen.

Experimenteller Teil.

Die Substanz wurde nach achtmonatlicher Verdauung gewonnen. Die Phosphorwolframsäure-Fraktion, welche das Prolyl-glycin-anhydrid enthielt, wurde nach den alten Angaben dargestellt. Der Niederschlag wurde mit Barythydrat von Phosphorwolframsäure befreit, die Lösung bei vermindertem Druck eingedampft, mit absolutem Alkohol extrahiert und dieser Auszug wieder eingedampft und mit Aceton gefällt. Das Filtrat wurde wieder zur Sirupkonsistenz eingedampft, mit Alkohol-Äther-Gemisch gefällt und das Filtrat zum Eindunsten stehen gelassen. Es schieden sich bald Krystalle des Anhydrids aus. Diese wurden einmal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz hatte das typische Aussehen des Prolyl-glycin-anhydrids. Schmp. 178—180° (korr.).

Drehungsvermögen: 0.3181 g Sbst., in 5 ccm Wasser gelost, Totalgewicht 5.2875 g, hatten im 0.5-dm-Rohr ein Drehungsvermögen von — 1.75°. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -55.01^\circ\ (\pm 0.01^\circ).$$

Diese Substanz wurde dann mit einem großen Überschuß einer Alkohol-Äther-Mischung (1:3) extrahiert. Das Extrakt wurde verdunstet, und die Substanz der Krystallisation überlassen. Dieser Niederschlag wurde wieder mit Alkohol-Äther extrahiert und der Auszug nochmals der Krystallisation überlassen. Schmp. 168—170° (korr.).

Drehungsvermögen: 0.1619 g Sbst. in 10 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht 10.11 g. Drehungsvermögen bei Natriumlicht im 0.865-dm-Rohr — 0.08°. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -5.71^\circ\ (\pm 0.01^\circ).$$

Die Substanz hatte die folgende Zusammensetzung:

0.1282 g Sbst.: 0.2450 g CO_2, 0.0727 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2N_2$. Ber. C 54.54, H 6.48.

Gef. » 54.24, » 6.60.

Damit ist erwiesen worden, daß bei langdauernder Verdauung mit Trypsin ein Teil des Anhydrids optisch inaktiviert wird. Es ist

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 85, 118 [1910].

möglich, daß dies durch die Einwirkung des Alkalis verursacht ist.

Für das zweite Experiment war 1 kg Gelatine in 10 l 0.25-prozentigem Ammoniakwasser mit 15.0 g Trypsin (Trypsinum purissimum Grübler) der Verdauung überlassen worden. Jeden dritten Tag wurden 5.0 g Trypsin zugegeben, bis die gesamte Zugabe 50.0 g erreicht hatte. Die Verdauung dauerte vierundzwanzig Tage. Die weitere Behandlung war die gleiche wie beim vorigen Experiment, die Ausbeute betrug 6.0 g an analysenreiner Substanz Die Zusammensetzung war die folgende:

0.1500 g Sbst.: 0.2995 g CO_2, 0.090 g H_2O.

$C_7H_{10}O_2N_2$. Ber. C 54.54, H 6.48.

Gef. » 54 45, » 6 66.

Die Substanz besaß den Schmp. 212° (korr.) und das folgende Drehungsvermögen:

0.2500 g Sbst. in 4.0 ccm Wasser gelöst. Gesamtgewicht 4.260 g. Spez. Gew. 1.018. Drehte im 1-dm-Rohr — 10.7°. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -168.95° (\pm 0.01°).$$

Die synthetisch von Fischer und Reif dargestellte Substanz besaß das Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -217.40°$ und dem Schmp. 217°.

Mithin ist bei kürzer dauernder Verdauung auch die Inaktivierung nicht so weit fortgeschritten.

490. Donald D. van Slyke: Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der aliphatischen Aminogruppen; einige Anwendungen derselben in der Chemie der Proteine, des Harns und der Enzyme.

[Aus dem Rockefeller-Institute for Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

1. Prinzip der Methode.

Es ist seit langem bekannt, daß aliphatische Aminogruppen mit salpetriger Säure nach der Gleichung

$$R.NH_2 + HNO_2 = R.OH + H_2O + N_2$$

reagieren. Da der Stickstoff sich gasförmig entwickelt und das System verläßt, sollte die Reaktion quantitativ von links nach rechts gehen, was auch zutrifft. Sachs und Kormann haben bereits vor 35 Jahren die Reaktion zur Grundlage einer Methode für Aminogruppen-Bestim-

mung benutzt [1]), und danach haben mehrere andere Autoren dasselbe Prinzip zum gleichen Zwecke in Anwendung gebracht [2]). Doch scheinen alle vorgeschlagenen Verfahren nicht den Anforderungen an Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit zu entsprechen, welche eine allgemeine Anwendung für Aufgaben der Chemie und Biologie erlauben.

Das vorliegende Verfahren scheint dieses Ziel zu erreichen. Man braucht nur wenige Minuten, um die Bestimmung auszuführen, und bei einigermaßen sorgfältigem Arbeiten kann man den Analysenfehler auf ± 1/20 mg N einschränken. Der Stickstoff wird in einem Apparat entwickelt, welcher außer reinem Stickstoffoxyd kein anderes Gas enthält. Nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung wird das Stickstoffoxyd durch alkalisches Permanganat absorbiert und der reine Stickstoff gemessen.

II. Das Verfahren.

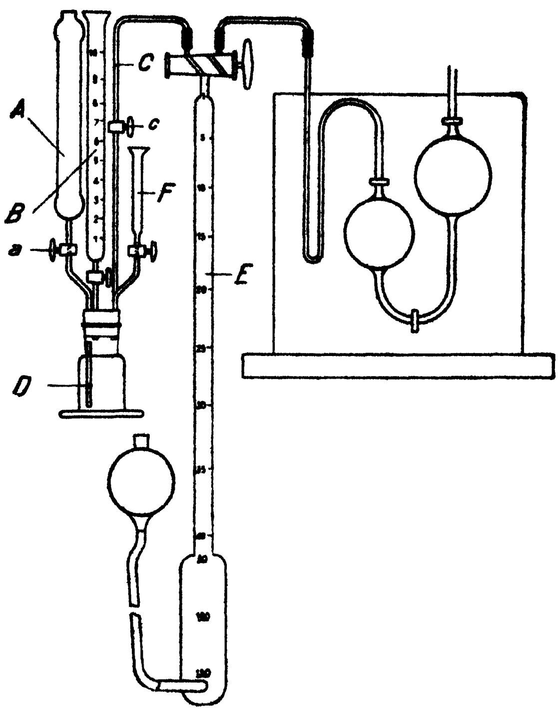
Der Apparat ist in der Figur auf S 3172 dargestellt [3]). Die aus *D* herausragenden Glasrohren sind sämtlich Capillaren von 6—7 mm äußerem Durchmesser und, mit Ausnahme des nach *A* leitenden Rohres, von 1 mm Lumen. Das letztere ist von 2 mm Lumen. Damit die Gasbürette rein bleibt, enthält das Sperrwasser in *E* ca. 1 % Schwefelsäure. Die Reaktion wird in der 35—37 ccm fassenden Flasche *D* ausgeführt. Zuerst befindet sich die Lösung der Aminoverbindung, die am besten nicht mehr als 20 mg Aminostickstoff enthält, in der Burette *B*, und ca. 5 ccm Wasser in *A*. Man gießt in die Flasche *D* 28 ccm einer Lösung von 3 Teilen $NaNO_2$ in 10 Teilen Wasser und danach 7 ccm Eisessig. Das Stickstoffoxyd entwickelt sich sofort heftig. Jetzt bringt man den *A*, *B* und *C* enthaltenden Stöpsel in den Flaschenhals, bindet ihn mittels eines Drahtes fest und öffnet den Hahn *a*. Darauf fließt das Wasser von *A* nieder und die Luft wird aus *D* durch *C* hinausgedrängt. Um auch die in der HNO_2-Lösung gelöste Luft auszutreiben, macht man den Hahn *c* zu, öffnet *a* und schüttelt die Flasche; hierdurch wird starke Stickstoffoxyd-Entwicklung erzeugt und 10—15 ccm Flüssigkeit in *A* zurückgedrückt. Sodann öffnet man *c* wieder und drängt das Gas zusammen mit der Luft, welche es aus der Flüssigkeit ausgewaschen hat, durch *C* hinaus. Um die Luft ganz sicher vollständig zu entfernen, wiederholt man die Operation. Danach erzeugt man, durch Zumachen

[1]) Ztschr. f. anal. Chem. 14, 380 [1875].

[2]) König, Chem. d. menschl. Nahrungs- u. Genußmittel, 4. Aufl., Bd. 3, 274.

[3]) Der Apparat wird von Robert Götze, Leipzig (Mk. 25) und von E. Machlett and Son, 143 East 23 St., New York, geliefert.

von c und Schütteln der Flasche, einen Gasraum von ca. 20 ccm in D, macht a wieder zu, öffnet c und verbindet mit der Gasbürette E. Jetzt läßt man die Aminostickstofflösung aus B in D einfließen und vermischt die Flüssigkeiten in D. Starke Entwicklung von Stickstoff, mit Stickstoffoxyd gemischt, tritt sofort ein. Beschleunigt man die Reaktion durch Schütteln der Flasche (4—5 Mal pro Minute), so wird sie in 4—5 Minuten vollendet. Auf alle Fälle führt man die Reaktion fort, bis 30—40 ccm Überschuß Stickstoffoxyd in der Gasburette angesammelt sind, d. h., bis das



Gasvolumen in E das erwartete Stickstoffvolumen um mindestens 30—40 ccm übertrifft. Sodann verdrängt man durch Öffnen von a und Einlassen der Flüssigkeit aus A in D alles Gas aus der Flasche und dem capillaren Ausflußrohr C nach E herüber. Aus E treibt man das Gasgemisch in die Hempel-Pipette, in welcher eine gesättigte Lösung von $KMnO_4$ in 2.5-proz. $NaOH$ sich befindet. Nach Absorbieren des Stickstoffoxyds durch Schütteln mit dem Permanganat wird der reine Stickstoff nach E zurückgetrieben und gemessen. Bis man Übung im Absorptionsverfahren hat, ist es zweckmäßig, das Gas zweimal mit Permanganat auszuschütteln.

Der kleine Zylinder *F* wird nur bei Analysen zäher Flüssigkeiten, wie Proteinlösungen, eingestellt. In diesem Falle enthält er Amylalkohol, wovon wenige Tropfen, gelegentlich eingelassen, das Schäumen gänzlich verhindern.

In der oben beschriebenen Methode ist die einzige Fehlerquelle die kleine Luftmenge, welche die 10 ccm Aminolösung enthalten können. Wenn man die Aminolösung aus Wasser, welches vorher von Luft durch Kochen oder Schütteln im luftleeren Raum befreit ist, darstellt, so kommt auch dieser kleine Fehler in Wegfall. Anderenfalls zieht man 0.16 ccm, das Volumen Stickstoff, welches 10 ccm mit Luft gesättigtes Wasser bei durchschnittlichen, atmosphärischen Bedingungen enthalten, von dem Gesamtvolumen des Stickstoffs ab.

Weil man durch die Reaktion doppelt so viel Stickstoff, als ursprünglich im Aminostickstoff vorhanden war, erhält, so bekommt man je nach Druck und Temperatur 1.7—1.9 ccm Stickstoffgas aus jedem Milligramm Aminostickstoff. Dadurch gewinnt das Verfahren an Genauigkeit und Bequemlichkeit. Es wird jetzt im hiesigen Laboratorium für Identifizierung der Aminosäuren allgemein benutzt.

III. Reaktionsfähigkeit verschiedener naturlich vorkommender Substanzen.

Leucin, Valin, Alanin, Glycin, Tyrosin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Serin geben alle 1 Molekul, d. h. 100 %, Stickstoff ab. Lysin reagiert mit 2 Molekülen, auch 100 %, seines Stickstoffs. Arginin, Histidin und Tryptophan entwickeln je 1 Molekul Stickstoff, welches $^1/_4$, $^1/_3$ resp. $^1/_2$ des Gesamtstickstoffs beträgt. Prolin und Oxyprolin reagieren gar nicht, desgleichen Glycinanhydrid. Die Peptide Leucylglycin und Leucyl-leucin reagieren quantitativ mit den freien Aminogruppen, nicht mit den peptidartig gebundenen Iminogruppen. Dagegen reagiert Glycyl-glycin teilweise mit seiner peptidgebundenen Iminogruppe, wie auch Fischer und Kölker gefunden haben[1]). Guanidin und Kreatin sind nicht reaktionsfähig. Cytosin und Guanin reagieren mit ihren primären Aminogruppen, aber quantitativ nur nach längerer Zeit, ca. nach 2 Stunden. Ähnlich langsam verläuft die Reaktion bei Ammoniak und Harnstoff. Asparagin reagiert mit nur einer Aminogruppe, wie Sachs und Kormann auch gefunden haben. Die Säureamidgruppe ist nicht labil. Ovalbumin reagiert mit nur 3 % seines gesamten Stickstoffs, Hetero-

[1]) Ann. d. Chem. **340**, 177 [1905].

fibrinose und Proto-fibrinose jedes mit 6.4 %, die Deutero-fibrinose *A* mit 13.0 %[1]), *B* mit 10.2 %, Gluco-fibrinose mit 12.6 %.

Jede der bekannten natürlich vorkommenden Aminosäuren entwickelt 1 Molekül Stickstoff mit Ausnahme von Prolin und Oxyprolin, welche nicht reagieren, und Lysin, welches 2 Moleküle Stickstoff abgibt[2]). Erwähnenswert ist die Nichtreaktionsfähigkeit der Aminogruppen des Guanidinrestes im Arginin, Kreatin und Guanidin selbst. Auch ist der Iminstickstoff der Peptide nicht reaktionsfähig, mit Ausnahme von Glycylglycin. Fischer und Kölker haben bewiesen, daß peptidgebundener Stickstoff im Glycylglycin und Leucyl-isoserin mit salpetriger Säure reagiert. Wir haben gefunden, daß man bei allen Aminosäuren, außer Glycin, Cystin und Serin, gute Resultate unter Benutzung von saurem Permanganat erhalten kann. Bei Analysen des Glycins können die Resultate um mehrere Prozente zu hoch ausfallen, wenn man die gemischten Gase nicht mit Lauge ausschüttelt. Beim Serin war der Fehler viel geringer. Es scheint, daß ein Teil des aus dem Glycin stammenden Diazokörpers durch die salpetrige Säure ganz zertrümmert wird. Dies erklärt die Bildung von CO_2 aus dieser Aminosäure und das Freiwerden des sekundären Stickstoffs dieses Peptids. Wahrscheinlich gilt dasselbe beim Serin.

IV. Quantitative Bestimmung des Prolins bei der Estermethode der Protein-Hydrolyse. Prolin-Gehalt des Caseins.

Gewöhnlich bestimmt man das Prolin bei der Ester-Hydrolyse durch alkoholisches Ausziehen der Aminosäuren, welche aus den unter 90° bei weniger als 1 mm Druck siedenden Estern stammen. Berechnet man den Prolin-Gehalt aus den gesamten Auszugen, so fallen die Resultate zu hoch aus, weil das Prolin immer untrennbare Teile der anderen Aminosäuren mitnimmt. Auch wenn man das Prolin racemisiert und in Form des *d,l*-Prolin-Kupfersalzes umkrystallisiert, ist die

[1]) Das Histidin, Tryptophan, Guanin und Cytosin wurde mir von Dr. P. A. Levene, das Glycyl-glycin und Glycinanhydrid von Dr G. W. Heimrod, das Prolin und Oxyprolin (aus Leim) von Dr. W. A. Jacobs, die Albumosen von Dr. F. J. Birchard, sämtlich Herren des hiesigen Instituts, geliefert. Das Leucyl-leucin und Leucyl-glycin waren umkrystallisierte Präparate, welche Prof. E. Abderhalden einige Zeit vorher Dr. Levene zugestellt hatte. Die Reinheit aller Substanzen war durch Analyse kontrolliert.

[2]) Wegen Mangel an Material konnte die Reaktion an der von Fischer und Abderhalden gefundenen Trioxydiaminododecansäure nicht geprüft werden. Bei der allgemeinen Gültigkeit dieser Reaktion auf sämtliche aliphatische Aminosäuren dürfen wir aber wohl annehmen, daß auch die Aminogruppen dieser Säure reagieren.

Trennung sehr unvollständig, wegen der Fähigkeit der Kupfersalze der anderen Säuren, zusammen mit dem des Prolins zu krystallisieren.

Durch Bestimmung des Gesamt- und Aminstickstoffs kann man diese Schwierigkeiten leicht umgehen und den Prolingehalt des Gemisches genau feststellen. Jede der Aminosäuren, deren Ester zusammen mit dem des Prolins destillieren und welche daher dem Prolin beigemengt auftreten können, gibt bei der Aminstickstoff-Bestimmung seinen ganzen Stickstoff ab. Dagegen reagiert Prolin gar nicht. Darum kann man durch Abziehen des Aminstickstoffs vom Gesamtstickstoff den Prolingehalt des Gemisches quantitativ berechnen.

464 g Casein wurden hydrolysiert, nach Fischer esterifiziert, die Ester dreimal durch Baryt nach Levene und van Slyke freigemacht[1]), sodann destilliert. Die gesamte Ausbeute an destillierten Estern betrug 347 g. Die Aminosäuren aus den unterhalb 90° bei 0.5 mm Druck siedenden Estern wurden mit Alkohol ausgezogen. Danach wurden die Auszüge wiederholt eingedampft und mit kaltem absolutem Alkohol aufgenommen, bis alles klar löslich war. Der gesamte Stickstoffgehalt des Auszugs nach Kjeldahl war 5.441 g, der Aminstickstoffgehalt 1.666 g. Daher betrug der Prolinstickstoff 3.775 g, entsprechend 31.10 g Prolin, was 6.70% des Caseins ausmacht.

Ein Teil des Gemisches, enthaltend 3.44 g Stickstoff, wurde in das *d,l*-Kupfersalz umgewandelt. Ausbeute 38.6 g wasserfreie Kupfersalze. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurden 19.0 g beinahe reines *d,l*-Prolinkupfer, entsprechend 61.5% des berechneten vorhandenen Prolins erhalten.

0.3824 g Sbst.: 0.0416 g Verlust bei 100°. — 0.3561 g Sbst.: 10.78 ccm $^n/_{10}$-Rhodanid nach Volhard. — 0.3634 g Sbst.: 2.40 ccm Aminstickstoff bei 22°, 760 mm.

$Cu(C_5H_8O_2N)_2 + 2H_2O$.	Ber. H_2O 11.00,	Cu 19.40,	Aminstickstoff	0.00.
	Gef. » 10.88,	» 19.27,	»	0.34.

Das Umkrystallisieren der Mutterlaugen ergab nur Gemische. Die Analysenzahlen zeigten, daß darin wahrscheinlich die Kupfersalze von Valin, Alanin und Prolin enthalten waren. Solche Gemische können, nach späteren Befunden, durch Rückverwandlung in die freien Säuren und Umkrystallisieren aus Alkohol weiter getrennt werden. Aus den Mutterlaugen kann der Rest des Prolins zum größten Teil als reines Kupfersalz erhalten werden.

Der oben gefundene Prolingehalt des Caseins ist zweimal so groß als der von Abderhalden[2]) gefundene, stimmt aber gut mit dem von Engeland gefundenen überein[3]).

[1]) Journ. Biol. Chem. 6, 419 [1909].

[2]) Ztschr. f. physiol. Chem. 46, 23. [3]) Diese Berichte 42, 2962 [1909].

V. Eine Methode zur Analyse der Proteine.

Nach dem unten beschriebenen Verfahren gelingt die Charakterisierung einzelner Proteine vollständiger als es sonst möglich ist, wenn nämlich keine genügende Quantität zur Durchführung einer kompletten Hydrolyse nach Fischer vorliegt. Die Bestimmung des Arginins und Lysins nach dem neuen Verfahren scheint beinahe so genau zu sein, wie die nach Kossel. Auch ermöglicht die Methode eine leichte Bestimmung des Cystins, welches meistens in den bisherigen Hydrolysen nicht bestimmt worden ist. Das Verfahren beruht auf der Trennung der Aminosäuren in zwei Gruppen durch die bekannte Fällung mittels Phosphorwolframsäure und darauf folgende Bestimmung der verschiedenen Aminosäuretypen in beiden Gruppen durch eigenartige quantitative Reaktionen.

Man hydrolysiert 3.0 g Protein durch 18—20-stündiges Kochen mit 20-proz. HCl. Die Lösung wird möglichst eingedampft, sodann in 200 ccm Wasser aufgenommen und in einen Claisenschen Destillierkolben übergeführt. Eine gesättigte Barytlösung wird zugegeben, bis 25—30 ccm Überschuß vorhanden sind. Man destilliert das Ammoniak in $^n/_{10}$-Schwefelsäure unter gutem Vakuum ab. Destillieren der alkalischen Lösung unter gewöhnlichem Drucke zerstört das Arginin. Die Destillation wird fortgeführt, bis nur ca 75 ccm Flüssigkeit zurückbleiben. Diese säuert man mittels Schwefelsäure an und kocht unter portionsweisem Zusatz von Ag_2SO_4, bis alles Chlor gefällt ist. Das gesamte Melanin wird hierbei mitgefällt. Man wäscht den Niederschlag gründlich mit heißem Wasser und bestimmt nach Kjeldahl den Melanin-Stickstoff.

Das Filtrat wird auf 100 ccm Volumen gebracht; dann werden 4 Portionen von je 5 ccm herausgenommen, von denen zwei zu Kjeldahlschen Bestimmungen, zwei zur Aminstickstoff-Bestimmung dienen.

Der 80 ccm betragenden Restlösung fügt man 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, darauf 70 ccm einer Lösung von 100 g Wasser, 20 g Phosphorwolframsäure und 5 g Schwefelsäure[1]) und darauf Wasser, bis das gesamte Volumen 200 ccm beträgt. Das Gemisch wird in gewöhnlicher Weise auf 90° erhitzt und sodann mindestens zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wodurch der Niederschlag körnig wird. Lysin, Arginin, Histidin und Cystin werden niedergeschlagen[2]). Die Menge jeder dieser Substanzen, welche in einer 2.5 % Phosphorwolframsäure und 5 % Schwefelsäure haltenden Lösung gelöst bleibt, wurde ermittelt. Die Resultate, in mg N pro 100 ccm ausge-

[1]) Osborne und Harris, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 323 [1903].

[2]) Osborne, Leavenworth und Brautlecht haben durch Analyse einer großen Reihe Proteine mit Wahrscheinlichkeit bewiesen, daß Phosphorwolframsäure nur diese Aminosäuren fällt. Amer. Journ. Physiol. **23**, 194 [1908].

drückt, sind Lysin 0.4, Cystin[1]) 1.8, Arginin[2]) 1.60, Histidin 1.91. Lysin fällt sofort nieder, Arginin und Cystin vollkommen nur nach Stunden; Histidin erfordert mindestens 48 Stunden, um möglichst vollständig auszufallen.

Den Niederschlag sammelt man auf einem gehärteten Filter, welches so groß ist, daß es sich an die senkrechten Wände einer Nutsche anpaßt. Man saugt möglichst trocken und bringt dann 10—12 ccm einer 2.5 % Phosphorwolframsäure, 5.0 % Schwefelsäure enthaltenden Lösung auf das Filter. Das Gemisch rührt man auf dem Filter zu einem glatten Brei auf, sodann nutscht man wieder möglichst trocken. Das Waschen nach dieser Methode wiederholt man zehnmal. Es ermöglicht, bei minimaler Flüssigkeitsbenutzung und daher zu vernachlässigendem Verluste durch Auflösen des Niederschlages, das quantitative Auswaschen der nicht gefällten Aminosäuren.

Der gewaschene Niederschlag wird unter mechanischem Umrühren in Wasser suspendiert und mittels eines kleinen Überschusses kalter Barytlösung zerlegt. Das Filtrat von dem Bariumsulfat und Phosphorwolframat befreit man mittels Kohlensäure möglichst vom überschüssigen Barium und verdampft unter vermindertem Drucke bis ca. 100 ccm. Sodann sättigt man noch einmal mit Kohlensäure und führt die Destillation bis zu einem kleinen Volumen fort. Dadurch wird alles Barium gefällt. Man filtriert in einen 50 ccm-Meßkolben. Von den 50 ccm Lösung nimmt man 10 ccm für die Kjeldahlsche Bestimmung und 10 ccm für die Aminstickstoff-Bestimmung. Die übrigbleibenden 30 ccm führt man, nach Zugabe eines Tropfens Natriumcarbonat, um die Abwesenheit von Barium festzustellen, mittels 20 ccm Wasser in einen Kolben aus Jena-Glas über, gibt 16 g reines Natriumhydroxyd aus Natrium zu und kocht 6 Stunden unter einem Rückflußkühler, welcher am oberen Ende eine 10 ccm $^n/_5$-Schwefelsäure enthaltende Folinsche Vorlage mit drei Kugeln trägt. Arginin und Cystin werden zerlegt und 50 resp. 17 % ihres Stickstoffs quantitativ als Ammoniak freigemacht[3]). Es wurde festgestellt, daß die anderen Hexonbasen unter diesen Bedingungen keine beträchtlichen Mengen Ammoniak abgeben. Das Ammoniak wird beinahe vollständig von der Säure

---

[1]) Winterstein hat die Tatsache aufgefunden, daß Phosphorwolframsäure Cystin fällt, hat aber nicht bestimmt, wie vollkommen die Ausfällung ist. Ztschr. f. physiol. Chem 34, 153.

[2]) Gulewitsch fand 2.2 mg. Ztschr. f. physiol. Chem. 27, 196.

[3]) Die Zerlegbarkeit des Arginins durch Alkali haben bereits Osborne, Brautlecht und Leavenworth bemerkt. Amer. Journ. Physiol. 23, 180.

Nachtrag bei der Korrektur. Die Reaktion bei der Zersetzung des Arginins verläuft quantitativ unter Bildung von Ornithin, und von Ammoniak in einer Quantität entsprechend der Hälfte des Arginin-Stickstoffs. Die Zersetzung des Cystins ist nicht vollständig. Die Resultate von mehreren Versuchen waren aber gleichmäßig beim genauen Verfolgen der angegebenen Bedingungen; es werden dabei etwa 17 % des gesamten Cystin-Stickstoffs in Ammoniak übergeführt. Da Jena-Glas nicht ganz sulfatfrei ist, muß man die kleine Sulfatmenge, welche unter den beschriebenen Bedingungen aus dem Kolben gelöst wird, bestimmen.

in der Vorlage aufgefangen; man titriert es mit Alizarinsulfosäure. Eine Spur Ammoniak, im Durchschnitt 0.5 mg, bleibt in dem Kolben und dem Kühler. Man spült 100 ccm Wasser durch diesen in den Kolben und treibt durch die übliche Kjeldahlsche Destillation den Ammoniakrest in $^n/_{10}$-Säure hinüber. Die Destillation wird fortgeführt, bis gerade 100 ccm Wasser übergetrieben sind.

Die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit führt man in einen großen silbernen Tiegel über, gibt 3 g KNO_3 zu und bestimmt in gewöhnlicher Weise nach Entfernung der Kieselsäure den organischen Schwefel. Daraus berechnet man das Cystin.

Aus den obigen Daten berechnet man die Verteilung des Stickstoffs auf die verschiedenen, durch Phosphorwolframsäure gefällten Aminosäuren. Der Nichtaminstickstoff stammt ganz aus Arginin, von dessen Stickstoffgehalt drei Viertel nichtaminartig reagieren, und aus Histidin, worin $^2/_3$ des Stickstoffs nichtaminartig enthalten sind. Von dem gesamten Nichtaminstickstoff zieht man $^3/_4$ des Arginin-Stickstoffs ab. Die erhaltene Differenz, mit $^3/_2$ multipliziert, gibt den Histidin-Stickstoff. Durch Abziehen des Arginin- + Histidin-Stickstoffes von dem gesamten, durch Phosphorwolframsäure gefällten Stickstoff erhält man den Cystin- + Lysin-Stickstoff. Das Cystin berechnet man aus der Schwefelbestimmung, das Lysin erhält man durch Differenz.

Durch Abziehen des gesamten Stickstoffs und Aminstickstoffs des Phosphorwolframsäure-Niederschlags von den entsprechenden, aus der Lösung vor der Fällung erhaltenen Werten, berechnet man den Aminstickstoff und den Nichtaminstickstoff der »Monoaminosäure-Fraktion«. Der Nichtaminstickstoff besteht aus dem gesamten Stickstoff des Prolins und Oxyprolins, der Hälfte des Tryptophan-Stickstoffs und möglicherweise aus anderen, noch unbekannten Aminosäuren.

Ich überzeugte mich, daß alle bekannten Monoamino-monocarboxysäuren gegen Rosolsäure neutral reagieren, welche den Farbenumschlag zu vollem Rot bei 10^{-7} Wasserstoffionen-Konzentration gibt. Die Dicarboxyaminosäuren, Glutaminsäure und Asparaginsäure dagegen kann man wie einwertige Säuren titrieren, selbst in Gegenwart überwiegender Mengen anderer Säuren. Um diese Bestimmung auszuführen, fällt man die Phosphorwolframsäure mit überschüssigem Baryt und den überschüssigen Baryt durch Einleiten von CO_2 in die heiße Lösung. Durch diese Behandlung wird auch das vorhandene Silber gefällt. Man dampft die klare Flüssigkeit bei vermindertem Druck auf ca. 100 ccm ein, sodann entfernt man quantitativ die kleine, noch vorhandene Barytmenge. Man braucht im Durchschnitt 30—40 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. Dadurch erhält man eine Lösung, welche nichts außer den Monoaminosäuren enthält. Man gibt 2 ccm einer neutralen 1-proz. alkoholischen Rosolsäurelösung zu und titriert bis zum vollen Rot mit $^n/_{10}$-NaOH.

Um den Bruchteil der ganzen ursprünglichen Monoaminosäuremenge, welcher nach dem Probenehmen zum Titrieren gelangt, zu berechnen, füllt man bis 200 ccm auf und bestimmt den Stickstoff oder Aminstickstoff in 10—20 ccm.

Damit die oben beschriebene Dicarboxysäure-Bestimmung wertvoll wird, ist es absolut nötig, daß alle Reagenzien, insbesondere der Baryt und die

Phosphorwolframsäure, welche in den vorhergehenden Prozessen benutzt werden, von höchster Reinheit sind. Man benutzt nur »Reagens«-Baryt und reinigt die besten käuflichen Phosphorwolframsäuren durch Äther. Falls das Protein Alkalisalze enthält, muß vorher ein Teil mit Schwefelsäure verascht werden. Das Äquivalent des Alkalisulfats (als $BaSO_4$ best.) wird dann dem aus der Titration erhaltenen Werte zugerechnet. Die Dicarboxysäure-Bestimmung ist gegenwärtig noch einer weiteren Nachprüfung bei verschiedenartigen Proteinen bedürftig, bevor man sie als eine allgemeine Methode vorschlagen darf.

Die Resultate aus einer Analyse von Casein mögen als Beispiel dienen.

			g	% des gesamten N	% des gesamten N mittels früherer Methoden gef.
Ammoniak-N			0.0438	10.43	
Melanin-N			0.0144	3.43	
Rest			0.3615	—	
Gesamter N (Summe)			0.4197	—	
Gesamter Amino-N			0.2865	68.28	
Phosphorwolframsäure-Niederschlag, ges. N 0.0905 g 21.54 %	Nichtamino-N 0.0351 g	Arginin	0.0315	7.51	6.95—7.80[1]; 9.92[2]
		Histidin	0.0178	4.24	2.56—4.32[1]
	Amino-N 0.0554 g	Lysin	0.0330	7.86	6.66—7.24[1]
		Cystin	0.0082	1.95	
Phosphorwolframsäure-Filtrat, ges. N 0.2710 g 64.55 %	Nichtamino-N: Prolin, Oxyprolin, 1/2 Tryptophan		0.0399	9.51	
	Amino-N 0.2311 g 55.04 %	Dicarboxysäuren	0.0440	10.48	7.55[3]
		Monocarboxysäuren	0.1871	44.60	

Wenn man mit Rücksicht auf die Löslichkeit der Phosphorwolframsäureverbindungen korrigiert, so wird der Arginin-N auf 8.46 %, der Histidin-N auf 5.39 % gesteigert.

VI. Bestimmung des Aminstickstoffs im Harn.

Da Harnstoff und Ammoniak langsam mit salpetriger Säure reagieren, muß man sie aus dem Harne wegschaffen. Zu einer Probe von 75 ccm Harn fügt man 2.5 ccm konzentrierte Schwefelsäure; sodann erhitzt man unter Druck auf 175° anderthalb Stunden. Dadurch wird der Harnstoff vollständig in NH_3 und CO_2 zerlegt (Benedict und Gebhart[4]), Levene und Meyer[5])). Man setzt dann 10 g

[1]) Osborne, Leavenworth und Brautlecht, Am. Journ. Physiol. 23, 183 [1908].

[2]) Hart, Ztschr. f. physiol. Chem. 33.

[3]) Abderhalden und Babkin, Ztschr. f. physiol. Chem. 47.

[4]) Journ. Am. Chem. Soc. 1909. [5]) Journ. Am. Chem. Soc. 1909.

$Ca(OH)_2$ und ein Stück Paraffin hinzu, um das Aufschäumen zu verhindern, und kocht das Ammoniak vollständig ab, bis die Dämpfe Lackmus nicht mehr bläuen. Sodann filtriert man, wäscht den Niederschlag zehnmal mit heißem Wasser, dampft das Filtrat auf wenige Kubikzentimeter ein und filtriert von kleinen Mengen $CaCO_3$ in einen 25-ccm-Meßkolben ab. Die Kontrollbestimmungen des Aminstickstoffs kann man mit 10 ccm wiederholen. Hierbei erhält man nicht nur den Stickstoff, der aus ursprünglichen freien Aminosäuren stammt, sondern auch den aus der Hippursäure, den Peptiden usw., aus welchen durch saure Hydrolyse freie Aminogruppen entstehen. Die Methode ist ganz genau. Z. B. gaben 75 ccm eines Harns 5.09 mg Aminstickstoff. 11.55 mg Alaninstickstoff wurden zu einer ähnlichen Probe zugegeben. Wiedergefunden wurden 16.67 und 16.55 mg Aminstickstoff, 11.58 und 11.47 mg Alaninstickstoff entsprechend. Der Aminstickstoff im Harne des normalen Menschen beträgt 1.5—2.5 % des Gesamtstickstoffs. Bei Hunden beträgt er 1—2.5 %.

Es wird zunächst versucht werden, die Methode in solcher Weise zu modifizieren, daß sie auch die Bestimmung des freien Aminstickstoffs im Harne, getrennt von dem durch Hydrolyse freiwerdenden, ermöglicht.

VII. Die Messung der Vollständigkeit und der Geschwindigkeit der Proteolyse durch Aminstickstoff-Bestimmung.

Wie Emil Fischer und seine Schüler bewiesen haben, sind die Proteine als Ketten von peptidartig gebundenen Aminosäuren anzusehen. Durch Hydrolyse werden die -CO-NH-Bindungen gesprengt, unter Entstehen einer freien NH_2-Gruppe aus jeder peptidartigen Bindung. Daher sollte bei einem teilweise hydrolysierten Protein das Verhältnis des freigewordenen Aminstickstoffs zu dem durch komplette Hydrolyse frei zu machenden Stickstoff das Maß der Vollständigkeit der Hydrolyse ergeben. Auch sollte der Verlauf des Freiwerdens von Aminstickstoff die Geschwindigkeit der Hydrolyse anzeigen. Wie vorher angegeben, kann auch der peptidgebundene Stickstoff bei Glycylpeptiden durch salpetrige Säure teilweise entwickelt werden. Doch kommen solche Peptide aber kaum bei der Hydrolyse der meisten Proteine in beträchtlicher Quantität vor. Vorversuche haben bewiesen, daß durch die Aminstickstoff-Bestimmung der Gang der Proteolyse gut beurteilt werden kann. Man berechnet den Grad der Hydrolyse mittels der Gleichung:

$$\%\ \text{Hydrolyse} = \frac{100\,(A - A_0)}{A_1 - A_0}\,.$$

A = beobachteter Aminstickstoff, A_0 = Aminstickstoff des nicht hydrolysierten Proteins, A_1 = Aminstickstoff nach vollständiger Hydrolyse.

Verdauung des Edestins durch Trypsin.
150 ccm H_2O; 6 g lufttrocknes Edestin; 0.5 g Na_2CO_3; 0.6 g Grüblers Trypsin; Temperatur 37°; Proben von 5 ccm Lösung für Aminstickstoff-Bestimmung.

Stunden	ccm N auf 0°, 760 mm berechnet	% des gesamten N	% Hydrolyse
0	1.97	3.86	0.00
2	7.62	14.93	9.55
4	8.92	17.47	18.15
20	12.62	24.75	27.40
80	19.56	38.35	47.30
komplette Hydrolyse durch HCl	40.25	79.00	100.00

Hydrolyse des Eiweiß durch NaOH.
100 ccm H_2O; 2 g Ovalbumin; 5 g NaOH; Temperatur 60°; Proben von 5 ccm Lösung für Aminstickstoff-Bestimmung.

Stunden	ccm N auf 0°, 766 mm berechnet	% des gesamten N	% Hydrolyse
0	0.78	3.00	0.00
0.5	1.85	7.15	5.19
4.5	5.04	19.45	19.95
25	10.11	34.02	43.10
48	12.09	46.62	53.02
96	15.85	61.10	70.70
144	17.75	68.42	83.20
komplette Hydrolyse durch HCl	22.10	85.20	100.00

Bei Gegenwart von Proteinen, Albumosen usw. in der Lösung bei der Aminbestimmung muß man zuweilen einen Tropfen Amylalkohol aus dem kleinen Tropfzylinder *F* in die Flasche *E* (Figur) einlassen, um Schäumen zu verhindern. Bei der Bestimmung in diesen Fällen gebrauchte man zur Reaktion gerade 5 Minuten unter wiederholtem Schütteln; längere Versuchsdauer vermeiden wir, um tiefergreifende Eingriffe der salpetrige Säure enthaltenden Essigsäure auf die komplizierteren Moleküle auszuschließen. Wenn Ammoniak vorhanden ist, werden 30—40 % davon in dieser Zeit zersetzt.

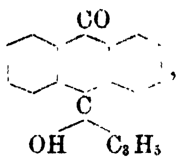
Alle oben beschriebenen Anwendungen der Aminstickstoff-Bestimmung werden mit größerer Vollständigkeit und mit Beispielen von deren Anwendung im Journal of Biol. Chem. mitgeteilt werden.

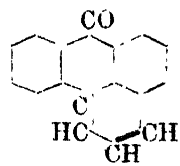
Hrn. Dr. P. A. Levene, welcher die mitgeteilte Arbeit durch wertvollsten Rat und Anregung unterstützt hat, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

491. H. Kondo: Über Allyl-oxanthranol und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 5. November 1910.)

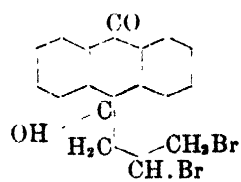
Das Benzanthron, welches Bally[1]) aus Anthranol, Glycerin und Schwefelsäure aufgebaut hat, bildet eine sehr interessante und wichtige Farbstoffgrundlage. Da Liebermann und Roka[2]) annehmen, daß das vor langer Zeit von Liebermann[3]) aus Amyl-oxanthranol und Schwefelsäure erhaltene Kondensationsprodukt nichts anderes als Methyl-benzanthron bezw. dessen Bihydrür sei, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. C. Liebermann einen Beitrag zur Entscheidung dieser Frage zu bringen versucht, indem ich vom Anthrachinon aus über Allyl-oxanthranol (I) Benzanthron (II) aufzubauen

I. 

II. 

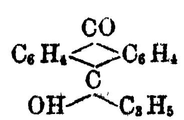
Benzanthron,

versuchte, gemäß dem Schema:



Allyloxanthranol-dibromid,

unter Benutzung des Allyls zur Bildung des vierten Ringes. Obwohl ich das Ziel nicht erreichte, möchte ich, da ich aus äußeren Gründen diese Arbeit aufgeben muß, kurz die Versuchsergebnisse zu gelegentlicher späterer Verwendung mitteilen.

Allyl-oxanthranol, 

Die Darstellung ist der des Amyl-oxanthranols ganz ähnlich. Doch ist es zweckmäßig, die folgende Vorschrift möglichst genau zu befolgen. 60 g Anthrachinon werden, um sie durch Wasser benetz-

---

[1]) Diese Berichte **38**, 184 [1905]. [2]) Diese Berichte **41**, 1423 [1908].
[3]) Ann. d. Chem. **212**, 96 und 120 [1882].

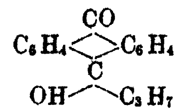
bar zu machen, mit möglichst wenig Alkohol durchfeuchtet, und dann mit 500 g Wasser so lange in offener Schale gekocht, bis aller Alkohol entfernt ist. Den Schaleninhalt spült man mit weiteren 2 l Wasser in einen geräumigen, nicht zu dünnwandigen Kolben, setzt 90 g in Wasser gelöstes Stangenkali und 85—90 g gut aufgeschlämmten Zinkstaub hinzu, versieht den Kolben mit einem Kühler und erhitzt ihn mit direktem Feuer auf einem gut umhüllenden, dichten und weichen Asbestdrahtnetz, da der Kolben sonst leicht springt. Nachdem man durch den Kühler 15 g Allylbromid zugegeben hat, kocht man unter zeitweisem Umschütteln des Kolbens etwa 1½ Stunden lang und setzt dann während weiteren 4—5-stündigen Kochens allmählich noch 15 g Allylbromid zu. Die Operation wird zweckmäßig in einem Tage zu Ende geführt. Die rote Lösung ist dann gelb geworden, alles Allylbromid muß zum Verschwinden gebracht sein. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen, damit die gelbe, schmierige Ausscheidung möglichst erhärtet. Die alkalische Flüssigkeit dekantiert man ab, wäscht den Rückstand alkalifrei und nimmt ihn mit alkoholfreiem Äther auf, wobei unverändertes Anthrachinon sowie Zinkstaub zurückbleiben. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat scharf getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade sorgfältigst bei gelinder Temperatur abgedampft. Das trockne, meist noch sirupförmige Produkt löst man in Benzol, versetzt mit dem gleichen Volumen niedrigst siedenden Ligroins und läßt nach Zusatz von Impfkrystallen im Eisschrank 1—2 Tage stehen. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man bald schöne, farblose, klare Krystalle, deren Schmelzpunkt sich dabei von anfangs 97° auf schließlich 108° erhöht. Die Ausbeute betrug 11.7 g Allyl-oxanthranol, entsprechend 22% vom angewandten Allylbromid aus gerechnet. Das unverändert gebliebene Anthrachinon wird großenteils wiedergewonnen. Ausbeute und Reinheit der Substanz hängen vom genauen Einhalten der Vorschrift ab, da anderenfalls die Substanz namentlich in den Anfangsstadien, wohl durch weitergehende Reduktion, leicht teilweise verschmiert und dann sehr schwierig zu reinigen ist. Im reinen Zustand dagegen krystallisiert sie in schönen, meßbaren Prismen. Sie ist in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin (30—50° Sdp.) sehr schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe.

0.1627 g Sbst.: 0.4877 g CO_2, 0.0860 g H_2O. — 0.1686 g Sbst.: 0.5034 g CO_2, 0.0885 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 81.60, H 5.60.
Gef. » 81.72, 81.43, » 5.87, 5.83.

Da bei Einführung der gesättigten Radikale in das Oxanthranol diese nachgewiesenermaßen an den Kohlenstoff 9, nicht an den Sauer-

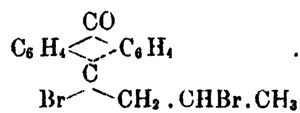
stoff treten[1]), so war die Annahme berechtigt, daß ein Gleiches auch bezüglich des Allyls der Fall sein würde. Zum näheren Beweise wurde aber noch versucht, vom Allyl-oxanthranol aus durch vorsichtige Addition von Wasserstoff zu dem bereits bekannten Propyl-oxanthranol zu kommen, was auch in folgender Weise gelang.

Propyl-oxanthranol, .

Allyl-oxanthranol wurde in alkoholischer Lösung mit dem 7-fachen Gewicht 6-prozentigen Natriumamalgams 1 Tag lang auf gelinde erwärmtem Wasserbade behandelt. Die alkoholische Lösung färbt sich goldbraun. Das mit Wasser ausgefällte Produkt wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 160°. Hallgarten[2]) gibt für Propyl-oxanthranol 164° an.

0.1650 g Sbst.: 0.4905 g CO_2, 0.0950 g H_2O. — 0.1740 g Sbst.: 0.5165 g CO_2, 0.0985 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. C 80.95, H 6.34.
Gef. » 81.07, 80.92, » 6.40, 6.29.

Brompropyl-oxanthranolbromid, .

Die Analogie im Bau des Allyl-oxanthranols mit den übrigen Alkyl-oxanthranolen zeigt sich auch im Verhalten gegen Bromwasserstoff.

Die Hydroxylgruppe wird dabei durch Brom ausgetauscht, wie dies allgemein schon Liebermann, Glawe und Lindenbaum[3]), sowie Jungermann[4]) am Amyl-oxanthranol als charakteristische Reaktion nachgewiesen haben. Zugleich wird hier 1 Mol. HBr durch die Allylgruppe gebunden. Für die Darstellung schüttelt man Allyl-oxanthranol in einer Glasstöpselflasche mit seinem 10-fachen Gewicht bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigtem Eisessig, bis Lösung erfolgt. Bald darauf beginnt die Ausscheidung fast farbloser, prismatischer Kryställchen, die nach 24 Stunden beendigt ist. Sie werden schnell auf Ton abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 129° unter Bromwasserstoff-Entwicklung.

---

[1]) Ann. d. Chem. **212**, 68 ff. [1882] und diese Berichte **21**, 1175 [1888].

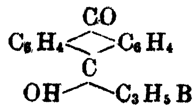
[2]) Diese Berichte **22**, 1071 [1889].

[3]) Diese Berichte **37**, 3338 [1904]. Siehe auch Ann. d. Chem. **212**, 86 [1882].

[4]) Dissertation, Berlin 1905, S. 25.

0.1900 g Sbst.: 0.3560 g CO_2, 0.0660 g H_2O. — 0.1777 g Sbst.: 0.1681 g AgBr.

$C_{17}H_{14}OBr$. Ber. C 51.77, H 3.55, Br 40.61.
Gef. » 51.17, » 3.85, » 40.25.

α,β-Dibrompropyl-oxanthranol,  ,

entsteht beim Vermischen und Stehenlassen äquivalenter Mengen Allyl-oxanthranol und Brom in Schwefelkohlenstoff. Über Nacht scheidet sich die Verbindung in schwach gelblichen Krystallen aus. Aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen, feinen Prismen vom Schmp. 147°. In Schwefelkohlenstoff schwer, leichter in Alkohol, in Benzol leicht löslich.

0.1879 g Sbst.: 0.3457 g CO_2, 0.0685 g H_2O. — 0.1940 g Sbst.: 0.3590 g CO_2, 0.0735 g H_2O. — 0.1897 g Sbst.: 0.1749 g AgBr.

$C_{17}H_{14}O_2Br_2$. Ber. C 49.76, H 3.41, Br 39.02.
Gef. » 50.17, 50.47, » 4.05, 4.21, » 39.22.

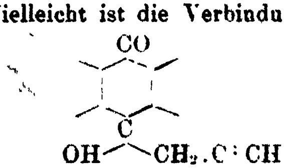
Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$.

Die Bromwasserstoff-Entziehung aus dem Dibromid, durch welche man zum Benzanthron zu gelangen hoffte (siehe Einleitung), vollzog sich bei Anwendung von Pyridin und Chinolin nicht vollständig. Mit alkoholischem Kali beginnt sie schon in der Kälte, muß aber durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt werden, wobei sich die Lösung braun färbt. Man muß sich hüten, über den Zeitpunkt — etwa 1 Stunde — hinaus zu erhitzen, bei welchem eine Probe die Substanz als bromfrei erweist, weil sich sonst zu viel Anthrachinon bildet und auch das Produkt leicht verschmiert. Durch Ansäuern nach dem Verdünnen mit viel Wasser, fällt man dann die Substanz und reinigt sie durch vorsichtiges Ausspritzen aus alkoholischer Lösung mit Wasser. Ganz schwach gelbliche, bei 111° schmelzende Substanz, in Schwefelkohlenstoff und Alkohol leicht löslich. Gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Grünfärbung.

0.1545 g Sbst.: 0.4657 g CO_2, 0.0722 g H_2O.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 82.25, H 4.83.
Gef. » 82.21, » 5.19.

Die Konstitution dieser Verbindung konnte leider nicht sicher ermittelt werden. Vielleicht ist die Verbindung Allylenyl-oxanthranol,



Doch konnte eine gemäß dieser Formel zu erwartende Silber-, oder Kupferverbindung nicht gewonnen werden. Auch ein Tetrabromid wurde nicht erhalten. Dagegen verhielt sich diese Verbindung dem Brom gegenüber sehr sonderbar. Bringt man 1 Mol. der Verbindung und 2 Mol. Brom[1]) beide in Schwefelkohlenstoff in einer Glasstöpselflasche zusammen, so bleibt die Lösung anfangs braun. Allmählich scheidet sich ein schön blutroter, krystallinischer Niederschlag aus, aber nur im Betrage von etwa 5—10% der angewandten Verbindung. Er ist auch in warmem Schwefelkohlenstoff unlöslich, wodurch man ihn von der Mutterlaugen-Substanz befreit. Er ist sehr stark bromhaltig und gibt schon beim Erwärmen auf 70° Brom ab. Gegen Luftfeuchtigkeit und Lösungsmittel wie Alkohol, Eisessig ist die Verbindung in höchstem Grade empfindlich und wird sofort gelb. Mit verdünntem Alkali oder alkoholischem Kali gibt sie sogleich ein gelbes Kaliumsalz, dessen alkoholische Lösung schön eosinartig fluoresciert und aus dem sich ein säureartiges, gelbes, bromfreies Produkt isolieren läßt. Leider waren die Analysen der roten Substanz so schwankend, daß man daraus keine Formel ableiten konnte. Die sehr schlechten Ausbeuten an roter Substanz hinderten auch die nähere Untersuchung des fluorescierenden Umsetzungsprodukts, welches vielleicht der gesuchten Benzanthron-Form angehört.

Dibrommethylen-anthron, $C_6H_4 <\substack{CO \\ C:CBr_2}> C_6H_4$.

In der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge der roten Substanz befindet sich ein anderes gelbes Bromprodukt, welches man nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Paraffin-Natronkalk-Exsiccator erhält und das man durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol reinigen und namentlich von stets vorhandenem Anthrachinon trennen muß. Es schmilzt bei 167° und ist dadurch charakterisiert, daß es durch Feuchtigkeit, Alkohol und Ähnliches quantitativ Anthrachinon gibt. Die Analysen dieser Verbindung aus drei verschiedenen Darstellungen (III war die reinste Substanz) ergaben zu der Formel $C_{15}H_8OBr_2$ nahezu stimmende Werte:

I. 0.1835 g Sbst.: 0.3380 g CO_2, 0.0515 g H_2O.

II. 0.1955 g Sbst.: 0.3615 g CO_2, 0.0515 g H_2O. — 0.1630 g Sbst.: 0.1619 g AgBr.

III. 0.1970 g Sbst.: 0.3520 g CO_2, 0.0450 g H_2O. — 0.1888 g Sbst.: 0.1982 g AgBr.

[1]) Besser nimmt man eine noch größere Menge Brom und hält die Lösung recht konzentriert.

$C_{15}H_8OBr_2$. Ber. C 49.4, H 2.2, Br 43.9.
Gef. I/II. » 50.2, 50.4, » 3.1, 2.9, » 42.3.
» III » 48.7, » 2.5, » 44.7,

welche angesichts der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit als genügend betrachtet werden können. Die Konstitution der Verbindung ist wie oben zu deuten. Der Bildungsvorgang besteht offenbar in der Zertrümmerung des Allylenrestes durch die beträchtliche Belastung mit Bromatomen. Die Gruppe CBr_2 ist der bei dieser Spaltung am Anthrachinon-Kohlenstoff haftend gebliebene Rest des Allylens. Er ist an den Anthron-Rest nur äußerst lose gebunden, so daß er durch Feuchtigkeit und Luft sofort abgespalten wird nach der Gleichung:

$$C_{15}H_8OBr_2 + O_2 + H_2O = C_{14}H_8O_2 + CO_2 + 2\,HBr.$$

Diese Gleichung ließ sich durch eine indirekte quantitative Analyse leicht bestätigen, bei welcher die Substanz durch Übergießen mit wäßrigem Alkohol zersetzt und nach 24-stündigem Stehen das Anthrachinon und der gebildete Bromwasserstoff bestimmt wurden:

0.2125 g Sbst.: 0.1195 g Anthrachinon, 0.2134 g AgBr.
$C_{15}H_8OBr_2$. Ber. Br 43.9, $C_{14}H_8O_2$ 57.1.
Gef. » 42.7, » 56.2.

Das Anthrachinon war bromfrei und erwies sich auch bei der Kohlenwasserstoffbestimmung als völlig rein.

Organisches Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

492. Eugen Spitalsky: Über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

Erwiderung auf die »kritischen Bemerkungen« von Hrn. E. H. Riesenfeld[1]).

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

In einem Angriff, dessen Ton in keinem erklärlichen Verhältnis zu unserer Meinungsverschiedenheit steht, unterzog Hr. E. H. Riesenfeld die von mir in einer Untersuchung über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze[2]) erhaltenen experimentellen Resultate, sowie besonders ihre von mir gegebene Deutung einer Kritik, deren Kernpunkt, wie man bei der Lektüre der Riesenfeldschen »kritischen Bemerkungen« unmittelbar sieht, in dem Vor-

[1]) Diese Berichte **41**, 2832 [1908].
[2]) Ztschr. f. anorgan. Chem. **53**, 184 und **56**, 72 [1907].

wurf zu liegen scheint, als ob ich eben die Untersuchungen von Hrn. Riesenfeld zu wenig berücksichtigt hätte. Dadurch sollen in der von mir gegebenen Deutung der experimentellen Resultate sehr grobe Fehler entstanden sein. Deswegen sollte ich »den Reaktionsverlauf falsch gedeutet« und aus meinen »Geschwindigkeitsmessungen falsche Schlüsse gezogen« haben; es zeige auch noch »ein Verkennen der Erscheinungen«, wenn ich meiner Bewunderung Ausdruck gegeben habe, wie mannigfaltig der Reduktionsverlauf in einem scheinbar so einfachen System (Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd) sein kann.

Trotzdem die Unrichtigkeit und Grundlosigkeit der Riesenfeldschen Einwände sich schon auf Grund meiner zwei ersten Mitteilungen leicht zeigen läßt, habe ich vorgezogen, die Riesenfeldschen Einwände, so weit sie zu dem experimentellen Tatbestand Beziehung haben, durch die nächstfolgende experimentelle Mitteilung von selbst wegfallen zu lassen.

Im Anschluß an meine demnächst in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinende dritte Mitteilung »Zur Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze« will ich hier nur die mir von Riesenfeld gemachten Vorwürfe kurz besprechen, um auch ihre Unrichtigkeit zu zeigen.

Vorher muß ich aber auf einen experimentellen Einwand von Hrn. Riesenfeld eingehen, der eine spezielle Widerlegung verlangt, da er die von mir in meiner Untersuchung viel benutzte kinetisch-gasometrische Methode betrifft.

Hr. Riesenfeld behauptet nämlich: »In Fällen, in denen die so ermittelte Reaktion erster Ordnung war, liegt sogar die Möglichkeit vor, daß überhaupt keine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde, sondern nur ein Diffusionsvorgang, da eine Lösung, aus der sich Sauerstoff entwickelt, bekanntlich ein inhomogenes, zweiphasiges System darstellt.« Weiter dann: »Bei der Einwirkung von Dichromat auf Wasserstoffsuperoxyd z. B. fand Spitalsky diesen vielleicht nur durch einen Diffusionsvorgang hervorgetäuschten monomolekularen Reaktionsverlauf.« Und dann noch: »Dazu sind die untersuchten Erscheinungen, in denen ein Diffusionsvorgang . . . . . gleichzeitig verläuft . . . . .« Indem nun Hr. Riesenfeld so leicht und rücksichtslos den Vorwurf macht, als ob andere »die »bekannten Tatsachen« außer acht lassen, begeht er dabei selbst in allerdeutlichster Weise eben diesen Fehler.

Die gasometrische Methode ist nämlich in ihrer Anwendung zur Untersuchung chemischer Reaktionsgeschwindigkeit zuerst von Bredig und Walton [1]) ausgearbeitet worden. Bei der Anwendung dieser Methode

[1]) Walton, Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 185 [1904].

zur Untersuchung der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Jodkalium entstand bei diesen Forschern natürlich gleich am Anfang die Frage, wie genau die unmittelbar gemessene Geschwindigkeit der Sauerstoff-Entwicklung der eigentlichen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht, und es wurden »bekanntlich« in diesem Sinne von Walton spezielle Versuche gemacht, wobei sich ergeben hat, daß bei kleiner Tourenzahl des Schüttelapparates die nach der Geschwindigkeit der Sauerstoff-Entwicklung berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit der Erhöhung der Schüttelgeschwindigkeit ansteigen; von einer gewissen Tourenzahl an aber (300 Touren pro Minute) ändert sich die so berechnete Geschwindigkeitskonstante bei einer und derselben Reaktion gar nicht mehr, wenn man die Tourenzahl noch weiter vergrößert.

Dieses experimentelle Ergebnis wurde von Walton ganz berechtigt dahin gedeutet, daß von dieser minimalen Tourenzahl ab die Schüttelgeschwindigkeit jedenfalls groß genug wird, um den überschüssigen Sauerstoff mit einer viel größeren Geschwindigkeit aus der Reaktionsflüssigkeit herauszutreiben, als er durch die Reaktion neugebildet wird, so daß man auf diese Weise unmittelbar die untersuchte Reaktionsgeschwindigkeit mißt, während alle physikalischen Vorgänge, wie die Übersättigung der Flüssigkeit, dann die Diffusion des Gases in der Flüssigkeit, sowie sein Übergang aus der Flüssigkeit in den Gasraum bei der Messung genügend vollständig eliminiert sind.

Außer diesen sehr genauen Kontrollversuchen kann man auch aus den eigentlichen Meßversuchen von Walton die Zuverlässigkeit der gasometrischen Methode ersehen; denn nur bei der vollständigen Unabhängigkeit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit von dem Diffusionsvorgang konnte sich die gefundene genaue Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstante und Konzentration des Katalysators ergeben haben.

Seitdem ist diese gasometrische Methode mehrere Male von verschiedenen Forschern zu verschiedenen Zwecken angewendet worden, und überall führte sie zu der Aufstellung solcher Gesetzmäßigkeiten, die nur durch eine höchst präzise Methode sich hätten feststellen lassen können.

So wurde besonders von Bredig und Fränkel[1]) mit Hilfe der kinetisch-gasometrischen Meßmethode die Diazoessigester-Katalyse durch

[1]) W. Fränkel, Ztschr. f. phys. Chem. **60**, 202 [1907]. B. Holmberg, ebenda **62**, 726 [1908]. Siehe auch besonders G. Bredig, Chemische Kinetik des Diazoessigesters und ihre Anwendungen. Verh. Naturf. Mediz. Vereins Heidelberg **9**, 1 [1907].

H-Ion eingehend untersucht und zu einer der feinsten physikalisch-chemischen Bestimmungsmethoden der H-Ionkonzentration ausgearbeitet.

Die kinetische Diazoessigester-Methode wurde dann von mir zu der Untersuchung des Zustandes der Chromsäure und der Chromate in wäßriger Lösung[1]) angewendet. Auch die in dieser Untersuchung erhaltene, höchst genaue Übereinstimmung bei den ohne besondere Innehaltung immer einer und derselben Schüttelgeschwindigkeit (wie immer Wasserturbine) unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt ausgeführten Versuchen könnte sich natürlich nicht ergeben, wenn dabei nach Riesenfeld der Diffusionsvorgang, d. h. die Schüttelgeschwindigkeit, irgend welche Rolle zu spielen hätte; ebenso wie sich in diesem Falle nicht die eindeutig bestimmten Gesetzmäßigkeiten in der Änderung der H-Ionkonzentration mit der Änderung der Verdünnung bezw. der Zusammensetzung der untersuchten Lösungen hätten ergeben können. Dieselbe kinetische Diazoessigester-Methode, die sich auf die gasometrische Meßmethode stutzt, wurde dann noch von Walker und Cumming[2]), sowie von B. Holmberg[3]) zur Bestimmung der H-Ionkonzentration in Lösungen amphoterer Elektrolyte benutzt, wobei sich bekanntlich die beste Übereinstimmung mit den aus der Bredig-Walkerschen Theorie der amphoteren Elektrolyte berechneten Werten der H-Ionkonzentration ergab.

Dann ist die gasometrische Meßmethode von Teletow[4]) im Bredigschen Laboratorium zu der Untersuchung des Einflusses der Viskosität auf die mikroheterogene Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds (durch kolloidales Platin) angewendet worden, und es wurde dabei unter anderem genau derselbe Gang der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung konstatiert, wie er früher von Bredig und seinen Mitarbeitern bei der Verfolgung derselben Reaktion mittels der Permanganat-Titration erhalten worden ist. Zum gleichen Resultate für den H_2O_2-Zerfall mit kolloidalem Pt ist auch unabhänging Hr. F. E. E. Lamplough[5]) gelangt.

In meiner von Riesenfeld einer unrichtigen Kritik unterzogenen Untersuchung der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Chromsäure und ihre Salze ist nun genau dieselbe gasometrisch-kinetische Meßmethode mit einigen Verbesserungen in der Apparatur-Konstruktion[6]) in Anwendung gekommen.

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **54**, 265.
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 578. [3]) l. c.
[4]) Teletow, Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1906, 71.
[5]) Proceed. Cambridge Philos. Soc. **14**, 580 [1908].
[6]) Vergl. Ztschr. f. anorg. Chem. **54**, 274 Anm.

Auch muß ich hier Hrn. Riesenfeld darauf aufmerksam machen, daß er selbst die gasometrisch-kinetische Meßmethode in seiner Untersuchung der Überchromsäuren benutzt hat, indem er die Ermittlung der Reaktionsordnung bei der Zersetzung der überchromsauren Salze zu der (theoretisch freilich sehr bedenklichen) Bestimmung ihres Molekulargewichtes anwenden wollte[1]).

Im Gegensatz zu seinem eigenen Vorgehen behauptet also Hr. Riesenfeld jetzt willkürlich, daß von mir »überhaupt keine Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wurde, sondern nur ein Diffusionsvorgang«, trotzdem Hr. Riesenfeld auch bei der Betrachtung der von mir beschriebenen kinetischen Gesetzmäßigkeiten nebst der von mir mehr als einmal besonders betonten sehr genauen Reproduzierbarkeit[2]) der komplizierten Geschwindigkeitskurven schon zu der Überzeugung hätte gelangen können, daß eine solche Genauigkeit nur bei vollständiger Ausschließung methodischer Fehler zu erzielen ist.

Da ich nun in der von mir fortgesetzten vergleichenden Untersuchung der H_2O_2-Katalyse durch verschiedene homogene Katalysatoren die höchst bequeme gasometrische Methode anwende und im weiteren anwenden werde, sah ich mich genötigt, ihre zweifellose Zuverlässigkeit auf eine von der bisherigen unabhängige Weise nochmals besonders experimentell zu prüfen, um nun durch diese Versuche nebst allen oben zitierten Arbeiten diese immer mehr Anwendung findende Methode vor der Wiederholung solcher ungerechtfertigten Angriffe ein für allemal zu schützen.

Die Versuche sind in Gemeinschaft mit Hrn. stud. Konikoff wie folgt ausgeführt worden:

Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch das Kaliumbichromat (welcher Fall eben besonders von Hrn. Riesenfeld angezweifelt worden ist) gemessen und zwar einmal mit Hilfe der gasometrischen Methode, wie immer, das andere Mal — in der Weise, daß von Zeit zu Zeit aus dem Reaktionskölbchen kleine Flüssigkeitsproben herausgenommen und in Bezug auf die Konzentration des noch unzersetzt gebliebenen Wasserstoffsuperoxyds durch Titration mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung analysiert wurden.

Da nun die Reaktion unter den untersuchten Bedingungen ziemlich schnell geht, so mußte ein Mittel gefunden werden, um die Reaktion in der herauspipettierten Probe in einem beliebig bestimmten Momente möglichst schnell zum Stillstand zu bringen.

---

[1]) Riesenfeld, Ber. d. Naturforsch. Ges. Freiberg i. Br. 17, 47 [1906].

[2]) Vergl. besonders 2. Mittlg. l. c., S. 85, Anm. 2.

Außerdem mußte auch die Schwierigkeit der genauen Abmessung der stark Gas entwickelnden Flüssigkeitsproben überwunden werden. Durch den folgenden Kunstgriff wurden nun diese beiden Ziele erreicht.

Es wurden eine Reihe numerierter Wägegläschen mit je 10 ccm dreifach-normaler Schwefelsäure beschickt und vor dem Versuche ausgewogen. Die zu analysierende Flüssigkeitsprobe wurde dann jedesmal mit einer 3-ccm-Pipette — nur ungefähr, ohne besondere Rücksicht auf die Marke — aus dem im Thermostaten befindlichen Reaktionskölbchen genommen und in eines der Wägegläschen schnell ausgegossen.

In der stark sauren Lösung reduzierte sich nun die Chromsäure durch das Wasserstoffsuperoxyd momentan zu Chromoxyd, und in demselben (zu notierenden) Moment hörte die Katalyse vollständig auf. Das Wägegläschen wurde dann wieder gewogen und aus der Differenz das Gewicht der Flüssigkeitsprobe bestimmt. Nach der Titration mit einer verdünnten Permanganatlösung wurde nun die Anzahl Kubikzentimeter der Permanganatlösung, die auf 1 ccm der Reaktionsflüssigkeit verbraucht waren, berechnet.

Es mußten aber dann noch die bei den beschriebenen Manipulationen eventuell zu berücksichtigenden Fehler ermittelt werden. Man könnte dabei an folgende denken: 1. Bei der Umrechnung des unmittelbar bestimmten Gewichtes der Flüssigkeitsprobe in ihr Volum, 2. bei der im Wägegläschen stattfindenden Reduktion des Katalysators durch das nachher zu analysierende Wasserstoffsuperoxyd und 3. bei der eventuell auftretenden Gewichtsveränderung der Flüssigkeitsprobe wegen der Gasentwicklung einerseits und durch die nach der Reduktion des Katalysators zurückbleibende Menge Wasser als Zersetzungsprodukt des Wasserstoffsuperoxyds andrerseits.

1. Da in der Literatur keine Dichtebestimmungen an verdünnten, hier in Betracht kommenden Wasserstoffsuperoxydlösungen vorlagen, habe ich ein paar solcher Bestimmungen im Ostwaldschen Pyknometer ausgeführt, um einen Anhaltspunkt über die nach dem Maße der Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung stattfindenden Dichteänderungen der Reaktionsflüssigkeit unmittelbar zu haben, wobei folgende Werte erhalten wurden.

Tabelle 1.

Molarität des H_2O_2	Dichte $d_{14.6}^{14.8}$
0.986	1.0116
0.1972	1.0024
0.00788	1.0002

Da nun die Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds in den Versuchen mit Kaliumbichromat 0.2 Moleküle nicht überstieg, so würde die Vo-

lumenkorrektur in der Mitte der Reaktion rund 0.05 % des jeweils bestimmten Gewichtes betragen, während die gewöhnlich zu erzielende und vollständig genügende Genauigkeit bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit kaum größer, als etwa 0.5 % ist. Somit konnte die Volumenkorrektur vernachlässigt werden und das unmittelbar bestimmte Gewicht der Flüssigkeitsprobe für ihr Volum angenommen werden.

2. Die Korrektur für die bei der Reduktion des Katalysators verbrauchte Menge Wasserstoffsuperoxyd läßt sich mit Hilfe der von Riesenfeld für die Reduktion der Chromsäure in saurer Lösung durch das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd aufgestellten stöchiometrischen Beziehung:

$$Cr_2O_7'' + 7\,H_2O_2 + 8\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 11\,H_2O + 5\,O_2$$

leicht berechnen. Die gebrauchte Konzentration des Kaliumbichromats war in einer Versuchsreihe gleich 0.00048, in der anderen 0.00024 Gramm-Ion Cr_2O_7''. Da nun bei der Reduktion unter den genannten Bedingungen für jedes Gramm-Ion Cr_2O_7'' 7 Gramm-Moleküle Wasserstoffsuperoxyd verbraucht werden, so gehen also in 1 ccm der Reaktionsflüssigkeit 0.0008.7 Gramm-Mol. Wasserstoffsuperoxyd verloren, was nun 0.35 resp. 0.17 ccm der für die Titration angewandten 0.0968-molaren (in Bezug auf Wasserstoffsuperoxyd) Kaliumpermanganatlösung entspricht. Dies ist eben die Korrektur, die man nach der Titration mit Kaliumpermanganatlösung zu jeder für 1 ccm der genommenen Flüssigkeitsprobe berechneten Anzahl Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung zu addieren hat.

3. Was nun endlich die eventuellen Fehlerquellen durch die Gewichtsveränderungen wegen der vorherigen Übersättigung der Reaktionsflüssigkeit an Sauerstoff und andererseits wegen des Zurückbleibens des bei der Reduktion des Katalysators in der zu tarierenden Flüssigkeit gebildeten Wassers anbetrifft, so kommen dieselben gar nicht in Betracht, weil ja die in der ruhig stehenden Reaktionsflüssigkeit freilich vorhandene starke Uebersättigung an Sauerstoff bei der Herausnahme der Probe zum größten Teil aufgehoben wird und die eventuell mitgewogene Gasmenge ihrem Gewicht nach relativ nur unendlich klein sein kann, ebenso wie das Gewicht des bei der Reduktion gebildeten Wassers in der fünften Dezimale liegt.

In den Tabellen 2 und 4 sind nun die wiederholt mit sehr guter Übereinstimmung ausgeführten Versuche mitgeteilt. Es befinden sich in der ersten Spalte die Zeit in Minuten von dem als 0 angenommenen Momente ab — t; in der zweiten das Gewicht der genommenen Flüssigkeitsprobe — G; in der dritten die von 1 ccm (Gramm) der Flüssigkeit verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Permanganatlösung plus der oben angegebenen Korrektur (0.35 resp. 0.17 ccm) — n; in der vierten die daraus berechnete Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung.

Zum Vergleich sind in den Tabellen 3 und 5 die für dieselben Konzentrationen des Katalysators bei derselben Temperatur 25° mit der gasometrischen Methode, wie immer, gemachten Versuche angeführt.

Tabelle 2.
Titration mit Permanganatlösung.
Konzentration des Kaliumbichromats = 0.00048.
Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds = 0.162.
Korrektur = + 0.85 ccm der Kaliumpermanganatlösung.

t	G	n	0.4343 K . 10[4]
0	2.7288	14.55	
8.5	2.4336	12.78	66.4
18	2.205	11.01	67.3
28	2.5395	9.45	67.0
43	2 4578	7.51	66.8
63	2.5136	5.64	65.3
93	2.4218	3.80	62.7

Tabelle 3.
Gasometrische Methode.
Konzentration des Kaliumbichromats — 0.00048
Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds = 0.176.

t	a—x	0.4343 K . 10[4]
0	36.2	
8	32.0	67.4
17	27.9	66 9
27	23 9	66.6
37	20.6	66.3
47	17.8	65.4
62	14.5	64.2
74	12.3	63.4

Tabelle 4.
Titration mit Kaliumpermanganatlösung.
Konzentration des Kaliumbichromats = 0.00024.
Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds = 0.162.
Korrektur = + 0.17 ccm Kaliumpermanganatlösung.

t	G	n	0.4343 K . 10[4]
0	2,3504	16.98	
8	2.3472	15.89	36.4
18	2 3676	14.70	35.3
28	2.3082	13.56	34 9
43	2.1410	12.03	34,8
64	2.4834	10.12	35.1
88	2.5334	8.32	35.2

Tabelle 5.

Gasometrische Methode.

Konzentration des Kaliumbichromats = 0.00024.

Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds = 0.182.

t	a—x	0.4343 K . 10^4
0	43.15	
10	39.76	35.5
20	36.69	35.2
31	33.55	35.3
42	30.79	34.9
70	24.77	34.4
90	21.33	34.0

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den nach beiden vollständig unabhängigen Methoden erhaltenen Resultaten eine ganz genügende und jedenfalls eine nicht schlechtere, als zwischen den einzelnen, mit einer und derselben Methode ausgeführten Parallelversuchen [1]).

Es wurden auch mit freier Chromsäure analoge Versuche gemacht. Da sich nun bis jetzt bei dieser katalytischen Reaktion die Geschwindigkeitskurven nicht durch eine bestimmte mathematische Gleichung haben wiedergeben lassen, so wurde hier der Vergleich der beiden in Betracht kommenden Methoden auf graphischem Wege durchgeführt. Es wurde die Konzentration des noch jeweils unzersetzten Wasserstoffsuperoxyds in einem Versuche mit der gasometrischen, in einem anderen. genau gleichen Parallelversuche durch die Titration mit der eingestellten Permanganatlösung bestimmt. Um die Anfangsunregelmäßigkeiten von dem Vergleiche auszuschließen und andererseits den Vergleich der den beiden Parallelversuchen entsprechenden Umsatzkurven von einer und derselben Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds ab durchführen zu können, habe ich zunächst die erhaltenen Konzentrationswerte auf der Ordinatenachse eines Koordinatensystems mit der Zeit auf der Abszissenachse aufgetragen und durch die Interpolation die einer fixierten Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds (0.3 Mol.) in jedem der beiden Parallelversuche entsprechenden Zeitmomente abgelesen. Der eigentliche Vergleich gestaltete sich dann in der Weise, daß die zwei, nach beiden Methoden bestimmten Umsatzkurven ebenso wie vorher, auf einem und demselben Koordinatensystem aufgetragen wurden, nur wurde die Zeit in jedem Versuche von dem oben erwähnten Moment als Anfangsmoment ab gerechnet.

[1]) Vergl. erste Mitteilung, l. c. S. 187

In den beiden Tabellen 6 und 7 und Fig. 1 sind nun zwei solche Versuche angeführt.

Konzentration des Chromsäure $C_{CrO_3} = 0.00298$.

Tabelle 6.

Titration mit Kaliumpermanganatlösung.

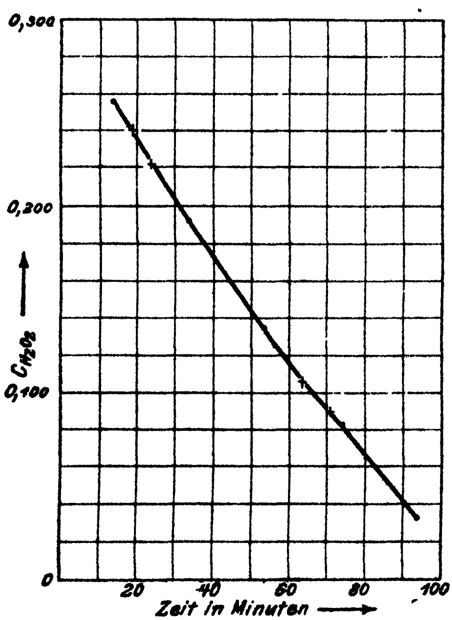
t	$C_{H_2O_2}$
0	0.300
19	0.240
24	0.223
63,5	0.106
70.5	0.091

Tabelle 7.

Gasometrische Methode.

t	$C_{H_2O_2}$
0	0.300
14	0.256
34	0.193
54	0.135
74	0.083

Figur 1.



Katalyse des H_2O_2 durch freie Chromsäure $C_{CrO_3} = 0.00298$.
o— Gasometrische Methode
×— Titration mit $KMnO_4$-Lösung

Auch hier ist die Übereinstimmung eine sehr gute, die Umsatzkurven fallen praktisch vollständig zusammen.

Somit können wir als endgültig bewiesen betrachten, daß die mit der gasometrischen Methode erhaltenen Resultate von den Übersättigungs- und Diffusionserscheinungen in der Reaktionsflüssigkeit vollständig unabhängig sind und grade die in Betracht kommenden Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeit getreu wiedergeben.

Dies war der einzige experimentelle, nunmehr noch besonders widerlegte Einwand von Hrn. Riesenfeld.

Ebenso wie in diesem, wie wir gesehen haben, grundlosen Einwand, war Hr. Riesenfeld auch in seinen Vorwürfen nicht besonders vorsichtig und schrieb mir Behauptungen zu, die ich niemals ge-

macht habe und auch nie machen würde, wenn ich die Untersuchungen von Hrn. Riesenfeld auch wirklich nicht berücksichtigt oder gar nicht gekannt hätte.

So will Hr. Riesenfeld aus dem von mir in der Zusammenfassung der Resultate natürlich möglichst kurz gefaßten Absatze über die teilweise Reduktion der Chromsäure ersehen, daß ich mir die in saurer Lösung vor sich gehende Reduktion der Chromsäure durch das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung als eine Reaktion vorstelle, die ohne Bildung von Zwischenprodukten vor sich geht.

Man braucht nun die Riesenfeldschen Untersuchungen nicht einmal zu kennen, um zu wissen, daß die bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt auftretende blaue Überchromsäure als ein bequemer und empfindlicher analytischer Nachweis für Chromsäure, sowie für Wasserstoffsuperoxyd dient; und ich konnte allerdings nicht glauben, daß dadurch, daß ich diese als solche allgemein bekannte Tatsache in der kurz gefaßten Zusammenfassung nicht extra unter Bezugnahme auf die Riesenfeldschen Ergebnisse erwähne, »damit die Arbeiten« von Hrn. Riesenfeld »umgestoßen werden« können.

Daß ich in meiner ganzen Arbeit über die Katalyse auf dem Standpunkte der Zwischenproduktbildung stehe, braucht, glaube ich, einem aufmerksamen Leser meiner Abhandlungen kaum noch erwähnt zu werden. Daß ich andrerseits die vor meinen Arbeiten gemachten Beobachtungen als Basis für meine kinetischen Untersuchungen betrachte und von denselben ausgehe, könnte Hr. Riesenfeld wenigstens daraus ersehen, daß ich in meiner ersten Mitteilung über die Katalyse durch Chromsäure und ihre Salze gleich am Anfang fast alle in Betracht kommenden, hauptsächlich von Hrn. Riesenfeld erhaltenen Resultate speziell erwähne, um mich im Weiteren, wo es am Platze ist, auf sie zu beziehen. So gebe ich z. B. die Zusammensetzung der wahrscheinlichen Zwischenprodukte überall nach Riesenfelds einwandfreien Analysen an.

Wenn ich dagegen bei der Interpretierung meiner kinetischen Ergebnisse nicht so eingehend die Resultate präparativer Untersuchungen verwende, so liegt dies daran, daß zwischen den Bedingungen, unter welchen verschiedene überchromsaure Salze in festem Zustande von Riesenfeld, sowie schon früher von verschiedenen Forschern dargestellt wurden, und den Bedingungen, unter welchen die katalytische Reaktion untersucht wurde, eine so große Differenz vorhanden ist, daß die präparativen Ergebnisse nur äußerst vorsichtig auf die kinetischen Gesetzmäßigkeiten zu übertragen sind, zumal auch die von Hrn. Riesenfeld ausgeführten Versuche über die stöchiometrischen Beziehungen bei der Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds mit Chromsäure

sich nur auf die Reduktionsreaktion der Chromsäure in relativ stark saurer Lösung erstrecken[1]), während die von mir untersuchte Katalyse in sehr verdünnten Lösungen und in Gegenwart sehr kleiner H-Ionmengen vor sich geht.

Es liegt bekanntlich eben darin der experimentelle Schwächepunkt der Zwischenproduktstheorie der Katalyse, daß die präparative Reindarstellung aus konzentrierten Lösungen verschiedener Additionsprodukte noch keinen ohne weiteres bindenden Beweis für das Entstehen eben dieser Verbindungen als Zwischenprodukte bei den meist in verdünnten Lösungen der Untersuchung zugänglichen katalytischen Reaktionen repräsentiert.

Speziell bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, wo die Bildung der Zwischenprodukte als ein umkehrbarer Vorgang mit einem eventuell sehr komplizierten Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Additionsprodukten des Wasserstoffsuperoxyds an den Katalysator zu betrachten ist, kann man nach einer auch noch so systematischen Darstellung aus sehr konzentrierten gekühlten Lösungen verschiedener Additionsprodukte nie behaupten, daß eben diese und nur diese Verbindungen sich bei der Einwirkung des Katalysators auf Wasserstoffsuperoxyd zumal bei der Variation der Versuchsbedingungen, wie Temperatur und Verdünnung, bilden[2]).

Es brauchte sich daher Hr. Riesenfeld kaum zu wundern bezw. sich »mit der Schlußweise Spitalskys nicht einverstanden erklären«, wenn ich in meinen sehr verdünnten Lösungen bei ihrer Betrachtung mit bloßem Auge keinen Farbunterschied zwischen den durch Mono- und Bichromat hervorgerufenen Zwischenprodukten wahrnehmen konnte, während Hr. Riesenfeld bei der Einwirkung konzentrierter (dazu noch stark alkalischer) Monochromatlösungen die roten — und bei der Einwirkung des Bichromats — die blauen Perchromate darstellte.

Aus demselben Grunde kann ich auch natürlich nicht an der von mir nur angedeuteten Vermutung festhalten, daß dieses Zwischenprodukt das Salz der Riesenfeldschen Überchromsäure H_3CrO_8 und nicht das der Säure H_3CrO_7 ist[3]).

---

[1]) Riesenfeld, l. c. S. 52, sowie diese Berichte **41**, 2826 [1908].

[2]) Dies wird Hr. Riesenfeld wohl zugeben wollen, indem er sogar in Bezug auf die präparativen Bedingungen selbst glaubt, daß es »noch nicht hinreichend sichergestellt zu sein scheint, ob nicht etwa außer den bisher gefundenen noch weitere Wasserstoffsuperoxyd-Additionsprodukte existieren«. (Ber. Naturf. Ges. **17**, 43.)

[3]) Wenn ich übrigens in meiner ersten Mitteilung Hrn. Riesenfeld die Beobachtung irrtümlicherweise zuschrieb, daß »schon bei der Einwirkung von Bichromat allein die blaue Farbe entsteht«, so kam dies daher, daß Hr.

Man ist bekanntlich auch meistens darauf angewiesen, nur die mehr oder weniger eindeutigen äußerlichen Anzeichen, wie z. B. die Farbe und dergl., oder, wo zugänglich, die entsprechenden quantitativen Beziehungen als einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Natur und der Zusammensetzung des vermuteten Zwischenproduktes zu benutzen.

Aber auch hier ist man in der Wahl sehr beschränkt, da ja sehr oft solche Anzeichen oder Beziehungen von der Bildung verschiedener Zwischenprodukte herrühren können und daher über die Individualität derselben nichts aussagen.

So wollte z. B. Hr. Riesenfeld, indem er irrtümlicherweise glaubte, daß ich die Bildung der blauen Überchromsäure als Zwischenprodukt bei der Reduktion der Chromsäure durch das H_2O_2 in saurer Lösung leugne, einen Beweis für »die Richtigkeit« seiner »Auffassung« in der von mir festgestellten Tatsache ersehen, daß die freie Chromsäure (ohne fremde Säure) durch das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd nur zu 28% reduziert wird. Diese Reduktionsgrenze sollte nach Riesenfelds Meinung dadurch und nur dadurch bedingt werden, daß dabei als Zwischenprodukt die freie Überchromsäure H_3CrO_8 gebildet wird, bei deren Zersetzung unter Bildung des Chromiions 4 H-Ionen verbraucht werden. Übrigens irrt Hr. Riesenfeld auch hier, wenn er glaubt, daß ich »die bekannte Tatsache außer acht gelassen« habe, »daß bei der Reduktion von Chromat zu Chromiion Säure verbraucht wird«, weil es mir, ebenso wie wahrscheinlich auch Hrn. Riesenfeld wohlbekannt ist, daß fast alle Oxydations- bezw. Reduktionsreaktionen von dem Verbrauch von H'- bezw. OH'-Ionen begleitet sind. Auch in meiner zweiten Mitteilung habe ich mehr als einmal, wo es nötig war, den Zusammenhang zwischen der Anwesenheit von H-Ionen und Reduktion der Chromsäure zu Chromiion erwähnt, ohne natürlich auf die spezielle Besprechung dieser allgemein bekannten Tatsache als solcher noch näher einzugehen [1]. Dagegen begeht Hr. Riesenfeld in seiner Kritik insofern einen Fehler, als er glaubt, daß der Verbrauch von genau 8 H'-Ionen für die Reduktion jedes Grammions Cr_2O_7'' zu Chromiion »ein neuer Beweis« dafür ist, daß diese Reduktion unter den genannten Be-

Riesenfeld die hier in Betracht kommenden Salze der Überchromsäure H_3CrO_7 überall als blaue Perchromate bezeichnet, während das die Farbe einer nicht zu sauren Lösung bestimmende Anion dieser Säure H_2CrO_7' nach Riesenfeld violett gefärbt ist, welche Farbe mir in sehr verdünnten Lösungen eher braunrot erschien.

[1]) Vergl. z. B. 2. Mitt. l. c., S. 96.

dingungen grade nach dem von ihm aufgestellten Reaktionsschema [1]) mit Bildung und Zerfall der Überchromsäure H_3CrO_8:

$$\left.\begin{array}{l} Cr_2O_7'' + 7\,H_2O_2 = 2\,CrO_8''' + 4\,H^{\cdot} + 5\,H_2O \\ 2\,CrO_8''' + 12\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdots} + 6\,H_2O + 5\,O_2 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad 1.$$

vor sich geht.

Hr. Riesenfeld vergißt nämlich, daß die stöchiometrische Endbeziehung bei einer Reaktion ebenso, wie ihre freie Energie, von dem einen oder anderen Umwege über die Zwischenprodukte unabhängig ist. Übrigens übersieht Hr. Riesenfeld, daß auch schon das andere, in seiner letzten Abhandlung nebenher stehende, von ihm selbst für die Reduktion der Chromsäure (bei einem Überschuß derselben) aufgestellte Gleichungspaar (2):

$$\left.\begin{array}{l} Cr_2O_7'' + 3\,H_2O_2 = 2\,CrO_5' + 3\,H_2O \\ 2\,CrO_5' + 8\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdots} + 4\,H_2O + 3\,O_2 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad 2,$$

schließlich ebenso den Verbrauch von 8 H-Ionen für die Reduktion eines Cr_2O_7'-Ions verlangt.

Aber auch bei der Bildung jeder anderen Überchromsäure als Zwischenprodukt und ihrem Zerfall zu Chromiion müssen am Ende unvermeidlich dieselben 8 H·-Ionen verbraucht werden, wie z. B., wenn sich Hr. Riesenfeld dieselbe Reaktion über die Überchromsäure H_3CrO_7 statt H_3CrO_8 oder $HCrO_5$:

$$\left.\begin{array}{l} Cr_2O_7'' + 5\,H_2O_2 = 2\,H_2CrO_7' + 3\,H_2O \\ 2\,H_2CrO_7' + 8\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdots} + 3\,H_2O + 2\,O_2 \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad 3$$

verlaufend dächte [2]).

Und sollte diese Reduktion der Chromsäure überhaupt ohne Bildung von Zwischenprodukten verlaufen (was ich natürlich absolut nicht behaupte und niemals behauptet habe), so könnte sie auch in diesem Falle unseren Vorstellungen über die Elektroneutralität bei Ionenreaktionen gemäß nur unter Verbrauch von 4 H-Ionen für ein Atom reduzierten Chroms nach der Gleichung: $Cr_2O_7'' + 8\,H^{\cdot} = 2\,Cr^{\cdots} + 4\,H_2O + 3\,O$ stattfinden [3]).

So ist die Frage nach der Natur des sich bei einer katalytischen Reaktion intermediär bildenden Zwischenproduktes nicht so leicht, wie Hr. Riesenfeld meint, zu entscheiden und eben deswegen sagte ich in meiner zweiten Mitteilung, daß ich »von der Aufstellung solcher vor der Hand rein spekulativen Hypothesen bis zur Auffindung weiterer experimenteller Anhaltspunkte absehen« möchte.

---

[1]) Diese Berichte **41**, 2831 [1908].

[2]) Vergl. Riesenfeld, Ber. Naturf. Ges. **17**, 59.

[3]) Vergl. übrigens 3. Mitteilung Ztschr. anorg. Chem. **1910**.

Es bleibt nun noch ein Vorwurf von Hrn. Riesenfeld, daß ich nämlich die von mir gefundenen eigentümlichen Geschwindigkeitskurven bei der katalytischen Wirkung der freien Chromsäure »falsch gedeutet« habe, während das von mir erhaltene »Resultat«, d. h. der Verlauf der Geschwindigkeitskurven mit einem Geschwindigkeitsmaximum am Ende der Reaktion nach Riesenfelds Untersuchungen »vorauszusehen war«. Dabei will Hr. Riesenfeld eine Erklärung der genannten kinetischen Eigentümlichkeiten durch den gleichzeitigen parallelen Verlauf der $H^{\cdot}$-Ionen verbrauchenden Reduktion der Chromsäure neben der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds geben.

Ich hoffe nun, daß Hr. Riesenfeld, wenn er meine zweite Mitteilung noch einmal durchliest und auch die bald ebenda erscheinende dritte mitberücksichtigt, sich wird überzeugen können, daß er sich auch in diesem Falle getäuscht hat. Beim Lesen meiner zweiten Mitteilung hätte er jedoch auch schon sehen können, daß ich die eventuelle Möglichkeit des parallelen Verlaufes der Reduktion des Katalysators als einer Nebenreaktion gleich am Anfang der Untersuchung unter Annahme freier Chromsäure als Katalysator ins Auge gefaßt habe [1]), und daß ich die Behauptung über den von dieser Reduktionsreaktion kinetisch unabhängigen Verlauf der komplizierten, rein katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch die vorher zu 28% reduzierte Chromsäure nur auf Grund der von mir präzis und einwandfrei experimentell nachgewiesenen kinetischen Gesetzmäßigkeiten aufgestellt habe, so daß ich mich dazu veranlaßt sehe, den Vorwurf, daß ich mich durch die Nichtberücksichtigung »der bekannten Tatsachen« zu einer »falschen Deutung des Reaktionsverlaufes« bis zum »Verkennen der Erscheinungen« hätte verführen lassen, hier an Hrn. Riesenfeld zurückzuweisen und sogar umzukehren.

Laboratorium f. Anorgan. u. Physik. Chemie der Universität Moskau.

---

[1]) Vergl. besonders 2. Mitt., l. c. S. 73, 79, 80.

493. Fritz Ullmann und Alfred Schmid: Über die Einwirkung von Bornylchlorid auf aromatische Amine.

[Mitteilung aus d. Techn.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 5. Nov. 1910; mitget. i. d. Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Gelegentlich der Nacharbeitung der verschiedenen, zur Umwandlung von Bornylchlorid (Pinen-chlorhydrat)[1]) in Camphen geeigneten Verfahren[2]), prüften wir auch die im Jahre 1867 von Lauth und Oppenheim[3]) angegebene Methode nach.

Die beiden Forscher führten Folgendes an: »Pinen-chlorhydrat löst sich leicht in Anilin auf, und beim Arbeiten in geschlossenen Gefäßen findet eine Reaktion zwischen den beiden Körpern bei 150° statt. Erhitzt man während 12 Stunden, so verwandelt sich die anfängliche Lösung in eine breiartige Masse, aus der Wasser salzsaures Anilin herauslöst. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das überschüssige Anilin zu entfernen, mit Wasser verdünnt und der Dampf-Destillation unterworfen. Hierbei geht ein weißer, krystallinischer Körper über, der nach Campher riecht, bei 40° schmilzt und alle Eigenschaften des Terecamphens besitzt. Bei der Wasserdampf-Destillation hinterbleibt eine kleine Menge einer halbflüssigen, harzigen Masse, die aus dem Camphen entstanden ist.«

J. W. Brühl[4]) hat nun die Arbeit von Lauth und Oppenheim wiederholt und kommt zu einem ganz anderen Resultat.

Anilin, mit molekularen Mengen Bornylchlorid während mehrerer Stunden auf ca. 200° erhitzt, gibt eine violette Masse, aus der durch Dampf-Destillation das Chlorid größtenteils wiedergewonnen wurde. Bildung von Camphen konnte nicht beobachtet werden. Hiernach ist die Angabe von Lauth und Oppenheim zu berichtigen.

Wie aus einem Vergleich der beiden Angaben zu ersehen ist, hat Brühl bei einer anderen Temperatur als Lauth und Oppenheim gearbeitet und willkürlich 1 Mol. Anilin verwandt, obwohl die beiden Forscher über die Anilinmengen keinerlei Angaben machen; jedoch dürften sie wohl mehr als 1 Mol. angewandt haben, da in der Beschreibung erwähnt ist, daß der Überschuß mit Säure entfernt wird.

Wir haben nun die Einwirkung von Anilin auf Bornylchlorid eingehend studiert und dabei folgende Resultate erhalten.

Bei der Einwirkung von molekularen Mengen Anilin auf Bornylchlorid findet bei 200° die Bildung geringer Mengen von Camphen

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1137 [1906].

[2]) Vergl. auch die D. R.-P. Nr. 205850, Nr. 206386, sowie das Fr. P. Nr. 396244 der Aktien-Ges. für Anilin-Fabrikation, Berlin.

[3]) Bull. soc. chim. [2] **8**, 6 [1867].

[4]) Diese Berichte **25**, 146 [1892].

statt; daneben entstehen noch andere Produkte, und ein großer Teil des Bornylchlorids wird wiedergewonnen.

Arbeitet man gemäß den Angaben von Lauth und Oppenheim bei 150° und verwendet äquimolekulare Mengen, so wird der größte Teil des Bornylchlorids zurückgewonnen; daneben entsteht ein öliger, mit Dampf schwer flüchtiger Körper, von dem später die Rede sein wird, während Camphen nicht nachgewiesen werden konnte. Auch bei einer Steigerung der Anilinmenge auf 2 resp. 3 Mol. entsteht nur sehr wenig Camphen, und viel Bornylchlorid bleibt unverändert.

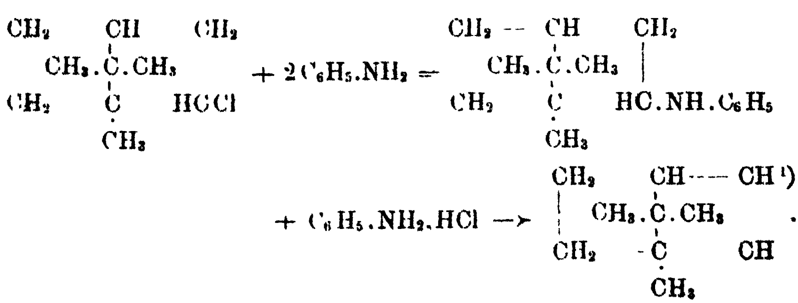
Steigert man aber die Einwirkungstemperatur bei vorstehendem Versuch bis zum Siedepunkt des Anilins, so findet reichliche Camphenbildung statt.

Lauth und Oppenheim haben also wahrscheinlich mit überschüssigem Anilin gearbeitet und die Reaktionstemperatur irrtümlicherweise zu niedrig angegeben.

Es zeigte sich ferner, daß es nicht notwendig ist, die Umsetzung in geschlossenen Apparaten vorzunehmen, sondern man kann sehr gut in offenen Gefäßen arbeiten. Aus der Reaktionsmasse wurde dann das gebildete Camphen direkt abdestilliert oder nach dem Ansäuern durch Dampf-Destillation gewonnen.

Hierbei fanden wir, daß bei der direkten Destillation ungefähr 96 % der Theorie an Camphen erhalten wurden, während bei der Dampf-Destillation nur ca. 30—40% Camphen isoliert werden konnten, während ca. 30—45 % einer mit Dampf sehr schwer flüchtigen Verbindung, von schwach basischem Charakter entstanden waren.

Dieses merkwürdige Ergebnis veranlaßte uns, die Reaktion eingehend zu studieren. und wir haben hierbei das Folgende beobachtet: Bei der Einwirkung von Bornylchlorid auf Anilin entsteht in erster Linie Bornyl-anilin:



[1]) Wir benutzen hier die Bredtsche Camphen-Formel; der Vorgang läßt sich aber ebensogut mit den anderen vorgeschlagenen Formeln erklären.

Dieses ist der schwach basische, mit Dampf schwer flüchtige Körper. Dieses Bornyl-anilin zersetzt sich nun unter dem Einfluß des gebildeten salzsauren Anilins bei der hohen Temperatur in der Weise, daß unter Abspaltung von Anilin Camphen entsteht.

Auf die gleiche Art und Weise reagieren die Toluidine und Xylidin. Die gebildeten Bornyl-arylamine sind im Vakuum unzersetzt destillierende, teilweise krystallinische Substanzen. Sie bilden beständige Salze, liefern gut krystallisierende Acetylderivate und geben durch Behandeln mit Salpetersäure die entsprechenden Nitroverbindungen.

Experimenteller Teil.

Bornyl-anilin, $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_5$.

Die beste Ausbeute an vorstehender Base wurde bei Verwendung eines großen Überschusses (4 Mol.) von Anilin erhalten.

70 g technisches Bornylchlorid wurden mit 151 g Anilin[1]) in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben aus Jenaer Glas zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stunden begann die Masse sich zu trüben, und nach weiteren 3 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen. Das durch ausgeschiedenes salzsaures Anilin breiartig gewordene Reaktionsprodukt, wurde mit 161 g rauchender Salzsäure versetzt und der Dampf-Destillation unterworfen Hierbei ging zuerst das leicht flüchtige Camphen uber, das im Kubler schon krystallinisch erstarrte, und dann kam eine schwerfluchtige, ölige Substanz, die sich in Salzsäure löste. Die Dampf-Destillation wurde dann unterbrochen, der Rückstand stark mit Wasser verdunnt und erschöpfend ausgeäthert, wobei das schwach basische Bornylanilin vom Äther aufgenommen wurde, während das salzsaure Anilin in der wäßrigen Lösung blieb. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers, schwach braun gefärbtes Bornylanilin, das durch Hinzugabe von starker Salzsäure in das gut krystallisierende Chlorhydrat verwandelt wurde. Dies wurde abgesaugt, mit etwas Salzsäure gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 49 g. das sind 45.5 % der Theorie.

An Camphen wurden 17 g, das sind 30.8 % der Theorie gewonnen.

Zur Gewinnung der Base wurde das Chlorhydrat mit Ammoniak zersetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und der nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibende bräunliche Rückstand im

[1]) Das Anilin wurde unter Zusatz von wenig Zinkstaub frisch destilliert, wodurch ein vollig wasserhelles, trocknes, ungefärbtes Präparat erhalten wurde.

Vakuum destilliert. Er geht bei 140° und 2 mm Druck vollständig über. Das Bornyl-anilin bildet eine dickflüssige, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich an der Luft schwach gelb färbt, beim Abkühlen mit Kohlensäure und Äther glasig erstarrt, jedoch bei steigender Temperatur alsbald wieder flüssig wird. Es ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig.

0.1676 g Sbst.: 0.5155 g CO_2, 0.1566 g H_2O. — 0.2089 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{16}H_{23}N$ (229). Ber. C 83.94, H 10.04, N 6.10.
Gef. » 83.89, » 10.45, » 6.12.

Das Chlorhydrat, dessen Herstellung bereits erwähnt wurde, bildet farblose, bei 198° schmelzende Krystalle, die gut in Alkohol und Eisessig löslich sind. Beim Erwärmen mit Wasser scheidet sich öliges Bornylanilin ab.

0.2004 g Sbst.: 0.1045 g AgCl.

$C_{16}H_{23}N$, HCl. Ber. Cl 12.60. Gef. Cl 12.89.

Bornyl-acetanilid, $C_{10}H_{17}.N(COCH_3).C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 2 g salzsaurem Bornylanilin in 6 ccm Essigsäureanhydrid wurden 2 g wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt, kurze Zeit rückfließend zum Sieden erhitzt und das unverbrauchte Essigsäureanhydrid durch Wasser zersetzt. Hierbei schied sich das Acetylderivat erst ölig ab, erstarrte aber nach kurzer Zeit. Die Ausbeute betrug 1.9 g. Durch Umlösen aus Petroläther erhielten wir es in schönen, farblosen, bei 123° schmelzenden Prismen, die leicht in Eisessig und Benzol, gut in Alkohol, schwer in Petroläther löslich sind.

0.1507 g Sbst.: 0.4393 g CO_2, 0.1270 g H_2O. — 0.1480 g Sbst.: 6.5 ccm N (19°, 770 mm).

$C_{18}H_{25}NO$ (271). Ber. C 79.70, H 9.23, N 5.17.
Gef. » 79.51, » 9.43, » 5.22.

Bornyl-acet-*p*-nitroanilin, $C_{10}H_{17}.N(COCH_3).C_6H_4.NO_2$.

Der Bornylrest ist außerordentlich beständig, und das Bornyl-acetanilid läßt sich sehr gut nitrieren, wobei wahrscheinlich das *p*-Nitroderivat entsteht.

6 g Bornylacetanilid wurden in kleinen Anteilen unter Kühlung in 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.5) eingetragen und die erhaltene Lösung auf Eis gegossen, wobei sich der Nitrokörper abschied, der nach dem Waschen und Trocknen (6.5 g) aus Alkohol krystallisiert wurde.

Das Bornyl-acet-nitroanilin bildet weiße, glänzende, bei 185° schmelzende Blättchen, die in Wasser unlöslich sind, schwer von Ligroin und leicht von Eisessig, Alkohol und Benzol in der Wärme gelöst werden.

0.1534 g Sbst.: 0.3838 g CO_2, 0.1048 g H_2O. — 0.1552 g Sbst.: 11.9 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{18}H_{24}N_2O_3$ (316). Ber. C 68.35, H 7.60, N 8.86.
Gef. » 68.24, » 7.64, » 8.76.

Zur Reduktion wurden 1 g des Nitroderivates und 3 g Stannochlorid in Alkohol gelöst, 3 ccm rauchende Salzsäure hinzugefügt, kurze Zeit aufgekocht, mit Wasser verdünnt, die Lösung in Natronlauge gegossen und das gebildete Bornyl-acetphenylendiamin ausgeäthert. Es wurden 0.9 g erhalten. Es bildet, nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol, weiße Krystallnadeln, die bei 148° schmelzen und sich beim Liegen an der Luft violett färben. Das Amin ist unlöslich in Wasser, wird schwer von Ligroin, gut von Äther, Alkohol und Benzol gelöst.

0.1457 g Sbst.: 0.4023 g CO_2, 0.1207 g H_2O. — 0.1489 g Sbst.: 12 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{18}H_{26}N_2O$ (286). Ber. C 75.52, H 9.09, N 9.79.
Gef. » 75.31, » 9.28, » 9.60.

Gewinnung von Camphen aus Bornylchlorid und Anilin.

Die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffes aus Bornylchlorid gestaltete sich unter Benutzung nachstehender Methode außerordentlich einfach. 50 g Bornylchlorid wurden in 81 g frisch destilliertem Anilin gelöst und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; die anfangs klare Mischung trübte sich nach 2½ Stunden unter Bildung zweier Schichten; nach Ablauf einer weiteren Stunde wurde die Reaktion unterbrochen, der Rückflußkühler durch einen mit kleinen Glaskugeln gefüllten, gut wirkenden Hempelschen Fraktionieraufsatz ersetzt und die Masse langsam destilliert. Die Hauptmenge ging bei 156° über; dann wurde weiter destilliert, bis das Thermometer 180° zeigte, wobei auch ein Teil des Anilins überging. Das Destillat wurde mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, das krystallinisch abgeschiedene Camphen abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, in einem kleinen Kolben geschmolzen, nach dem Erstarren die Hauptmenge des Wassers abgegossen und das wieder verflüssigte Camphen schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Hierbei hinterblieben 38 g d. s. 96% der Theorie an Camphen. Das Produkt enthielt noch 0.25% Chlor. Will man ein völlig chlorfreies Produkt gewinnen, so erhitzt man das oben erhaltene, aus einem Gemisch von Camphen und Anilin bestehende Destillat, nochmals 2 Stunden zum Sieden und erwärmt das daraus abgeschiedene Camphen kurze Zeit mit Natrium.

0.1314 Sbst.: 0.4257 g CO_2, 0.1415 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ (136). Ber. C 88.24, H 11.76.
Gef. » 88.35, » 11.94.

Bornyl-*o*-toluidin, $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_4.CH_3$.

Bei der Einwirkung von Bornylchlorid auf *o*-Toluidin entstehen im günstigsten Falle 33% der Theorie an Bornyltoluidin, und auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Base (6 Mol,) wird die Ausbeute nicht wesentlich erhöht. Es bildet sich jedoch entsprechend mehr Camphen.

50 g Pinenchlorhydrat. 93 g frisch destilliertes *o*-Toluidin wurden während $5^1/_2$ Stunden rückfließend erhitzt, nach dem Abkühlen 85 g rauchende Salzsäure hinzugefügt, das gebildete Camphen (22.5 g) mit Dampf abgeblasen, der Rückstand mit Wasser verdünnt und nach 12 Stunden das in Gestalt weißer Nadeln ausgeschiedene Bornyltoluidin abgesaugt, in Äther gelöst und der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand (23 g) im Vakuum destilliert.

Das Bornyl-*o*-toluidin geht bei 160° und 4 mm Druck als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die alsbald zu sternförmig gruppierten Nadeln erstarrt. Die Nadeln schmelzen bei 55°, sind zerfließlich in Äther, Benzol und Eisessig und werden relativ schwer von Petroläther gelöst.

0.1500 g Sbst.: 0.4660 g CO_2, 0.1435 g H_2O — 0.1099 g Sbst.: 5.6 ccm N (21°. 759 mm).

$C_{27}H_{25}N$ (243). Ber. C 83.95, H 10.29, N 5.76.
Gef. » 83.76, » 10.50, » 5.90.

Das Chlorhydrat bildet farblose, bei 180° schmelzende Krystalle, die gut in Eisessig und Alkohol loslich sind.

0.2031 g Sbst.: 0.1064 g AgCl.

$C_{17}H_{25}N, HCl$. Ber. Cl 12.60. Gef. Cl 12 95.

Erhitzt man den fur die Gewinnung von Bornyltoluidin gegebenen Ansatz während 5 Stunden zum Sieden und destilliert dann das gebildete Camphen ab, so erhält man direkt 38 g, d. s. 96% der Theorie, an annähernd chlorfreiem Camphen.

Bornyl-*p*-toluidin, $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_4.CH_3$.

Für die Umsetzung von Pinen-chlorhydrat mit aromatischen Aminen ist es unbedingt notwendig, daß das Wasser völlig ausgeschlossen ist.

Als 50 g Bornylchlorid mit 93 g technischem *p*-Toluidin, das etwas Feuchtigkeit enthielt, während 6 Stunden zum Sieden erhitzt wurden, war absolut keine Reaktion eingetreten, und die Gesamtmenge des Chlorids konnte wiedergewonnen werden.

Als der gleiche Versuch unter Verwendung von frisch destilliertem *p*-Toluidin wiederholt wurde, konnten 18 g Bornyl-*p*-toluidin gewonnen werden. Diese Base siedet bei 162° und 3 mm Druck; das völlig

farblose Destillat erstarrt beim Abkühlen zu sternförmig angeordneten Nadeln, die bei 33° schmelzen und leicht in Alkohol, Äther, Benzol löslich sind.

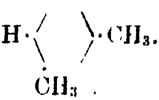
0.1997 g Sbst.: 0.6138 g CO_2, 0.1871 g H_2O. — 0.1136 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{17}H_{25}N$ (243). Ber. C 83.95, H 10.29, N 5.76.
Gef. » 83.82, » 10.48, » 5.75.

Beim Erwärmen der Base mit verdünnter Salzsäure verwandelt sich das Öl in ein weißes Krystallpulver. Das so gewonnene Chlorhydrat schmilzt bei 214° unter Zersetzung.

0.1943 g Sbst.: 0.1005 g AgCl.

$C_{17}H_{25}N$, HCl. Ber. Cl 12.60. Gef. Cl 12.79.

Bornyl-*m*-xylidin, $C_{10}H_{17}.NH\cdot$ 

Beim Erhitzen von 50 g Bornylchlorid mit 141 g frisch destilliertem *m*-Xylidin zum Sieden war die Reaktion nach 4 Stunden beendigt. Nach Hinzugabe von 115 g roher Salzsäure konnten mit Dampf 27 g Camphen, d. s. 68 % der Theorie, abgeblasen werden, während aus dem mit Wasser stark verdünnten Rückstand 17 g (23 % der Theorie) Bornylxylidin gewonnen wurden. Das gegen 60° schmelzende Rohprodukt wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt. Es siedet bei 176° und 7 mm Druck. Das Destillat erstarrt alsbald, und durch Umlösen der Krystalle aus Methylalkohol erhält man große, bei 79° schmelzende Nadeln, die in Äther und Benzol zerfließlich sind und gut von Alkohol in der Wärme gelöst werden.

0.1955 g Sbst.: 0.6034 g CO_2, 0.1880 g H_2O. — 0.1180 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{18}H_{27}N$ (257). Ber. C 84.05, H 10.56, N 5.45.
Gef. » 84.19, » 10.80, » 5.52.

Bei der Einwirkung von *m*-Toluylendiamin auf Bornylchlorid konnte das Bornyl-toluylendiamin nicht isoliert werden. Es entstand Camphen und Diamino-ditolylamin. Diese Base wurde auch durch Erhitzen von *m*-Toluylendiamin mit seinem Chlorhydrat hergestellt.

10 g Bornylchlorid, 14.1 g *m*-Toluylendiamin wurden im Ölbad während 5 Stunden auf 220° (Badtemperatur) erhitzt, wobei sich im Kühler Salmiakkrystalle absetzten. Die Masse wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, Camphen mit Dampf abgeblasen, die filtrierte salzsaure Lösung mit Ammoniak versetzt, wobei sich das Diamino-ditolylamin in braunen Flocken ausschied, die alsbald krystallinisch wurden (8 g).

Das Rohprodukt wurde erst aus wenig Alkohol und dann aus Benzol umgelöst. Es krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 154—155° schmelzen. Sie sind unlöslich in Ligroin, werden schwer von heißem Wasser, gut von Benzol und leicht von Alkohol und Eisessig aufgenommen.

0.0917 g Sbst.: 14.1 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{14}H_{17}N_3$ (227). Ber. N 18.4. Gef N 18.5.

Das gleiche Produkt wurde durch 5-stündiges Erhitzen von 5 g *m*-Toluylendiamin mit 5 g Chlorhydrat auf 200° erhalten. Die Ausbeute betrug 2.7 g.

Das Diacetylderivat bildet sich beim Übergießen von Diaminoditolylamin mit Essigsäureanhydrid. Es bildet farblose, bei 247° schmelzende Krystalle, die kaum von Ligroin und Benzol, gut von Alkohol und Eisessig in der Wärme gelöst werden.

0.1520 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 748 mm).

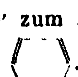
$C_{18}H_{21}N_3O_2$ (311). Ber. N 13.50. Gef. N 13.56.

494. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf phenyläthyl- und phenylpropyl-haltige, tertiäre Basen.

(VII. Mitteilung über die Haftfestigkeit offener organischer Radikale am Stickstoff bei der Bromcyan-Reaktion.)[1]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1910.)

Bei der Weiterführung der bisherigen Untersuchungen über den relativen Widerstand, den organische Reste ihrer Ablösung vom Stickstoff durch Bromcyan entgegenbringen, war es mir von besonderem Interesse, solche Reste in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, welche mehrfache Bindungen in etwas größerer Entfernung vom Stickstoff enthalten. Bei solchen Radikalen nämlich, in welchen die mehrfache Bindung die Stellung $\beta:\gamma$ zum Stickstoff einnimmt, z. B. beim Allyl- $CH_2:CH.CH_2$-, Benzyl- .CH_2-, ferner auch beim Acetonitril- $N:C.CH_2$- und Essigester-Rest $C_2H_5O.C(:O).CH_2$-, hatte sich ein Gegensatz zu den gesättigten Radikalen gezeigt. Erstens weisen die $\beta:\gamma$- ungesättigten Radikale im allgemeinen eine geringere Haftfestigkeit auf, und zweitens nehmen sie in der Haftfestigkeitsreihe, welche

[1]) Frühere Mitteilungen: diese Berichte 33, 1438, 2728 [1900]; 35, 1279 [1902]; 36, 1196 [1903]; 40, 3933 [1907]; 43, 1354 [1910].

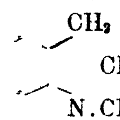
die Reihenfolge der Ablösung verschiedener Reste vom Stickstoff ausdrückt, keinen ganz festen Platz ein, so daß beispielsweise der Acetonitril-Rest spurenweise neben dem Methyl, reichlich neben dem Äthyl, und in vorwiegender Menge neben den noch höheren Homologen abgelöst wird. Es entstand also unter diesen Umständen die Frage, ob diese Wirkung der mehrfachen Bindung, speziell der Kohlenstoff-Doppelbindung, durch ihre Nähe zum Stickstoff bedingt ist, oder ob sie sich auch durch eine längere Kohlenstoffkette hindurch fortpflanzt? Für die rein aliphatischen ungesättigten Reste scheint es mir im Augenblick nicht möglich zu sein, diese Frage experimentell zu beantworten, da wir außerstande sind, eine Reihe von Aminen $R_2.N.X$ darzustellen, worin X die zum Allyl homologen ungesättigten Radikale $CH_2:CH.CH_2.CH_2$- usw. darstellt. Die Hofmannsche Aufspaltung des Pyrrolidins und Piperidins durch erschöpfende Methylierung liefert zwar die methylierten $\gamma:\delta$- und $\delta:\varepsilon$-ungesättigten Basen: $CH_2:CH.(CH_2)_2.N(CH_3)_2$ und $CH_2:CH.(CH_2)_3.N(CH_3)_2$, läßt aber eine Darstellung der äthylierten, propylierten usw. nicht zu, und für die Synthese ungesättigter Halogenverbindungen $CH_2:CH.(CH_2)_x.Cl$ usw. fehlt es auch noch ganz an brauchbaren Methoden. Ich habe mich unter diesen Umständen der fettaromatischen Reihe zugewandt, von der Überzeugung ausgehend, daß man eine Analogie zu den Homologen des Allyls bei den Homologen des Benzyls wiederfinden müsse, wenn beim Benzylrest der Benzolkern dasselbe Verhalten bedingt, wie die aliphatische Doppelbindung beim Allyl. Weiter bestimmte mich dazu der glückliche Umstand, daß fettaromatische Basen $C_6H_5.(CH_2)_2.NR_2$ und $C_6H_5.(CH_2)_3.NR_2$, und sogar die noch höheren Homologen, wie aus kürzlich von mir publizierten Versuchen hervorgeht[1]), heute nicht allzu schwer mehr zugänglich sind.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche erstrecken sich auf sechs Basen: das Dimethyl-phenyläthyl-amin, $(CH_3)_2N.(CH_2)_2.C_6H_5$, Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin, $CH_3.N(C_6H_5).CH_2.CH_2.C_6H_5$, Diäthyl-phenyläthyl-amin, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, Dimethyl-phenylpropyl-amin, $(CH_3)_2N.(CH_2)_3.C_6H_5$, Diäthyl-phenylpropyl-amin, $(C_2H_5)_2N.(CH_2)_3.C_6H_5$ und endlich das Dipropyl-phenylpropyl-amin, $(C_3H_7)_2N.(CH_2)_3.C_6H_5$. Sie haben gezeigt, daß mit Verlängerung der aliphatischen Kette im Benzyl die Haftfestigkeit zunimmt, daß aber der Phenyläthyl- und der Phenylpropyl-Rest immerhin noch lockerer gebunden sind, als man ihrer Molekulargröße nach erwarten könnte. Ferner hat sich gezeigt, daß auch diese beiden Reste in der Haftfestigkeitsreihe keinen bestimmten Platz einnehmen; denn es wird in allen sechs Basen neben

[1]) Diese Berichte **43**, 2837 [1910].

Methyl-, Äthyl- und Propylbromid mit Bromcyan auch Phenyläthyl- und Phenylpropylbromid abgespalten und zwar $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ zu 35% aus Dipropyl-phenylpropyl-amin und zu 25% aus Diäthyl-phenylpropyl-amin, während $C_6H_5.(CH_2)_2.Br$ aus Diäthyl-phenyläthyl-amin zu 30% gebildet wird. Die letzteren zwei Zahlen stehen im Einklang mit dem Größenverhältnis der beiden Reste, und damit stimmt es auch, daß Dimethyl- und Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin in nicht zu verkennender Weise $C_6H_5.CH_2.CH_2.Br$ bilden, während $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ aus $(CH_3)_2N.(CH_2)_3.C_6H_5$ in kaum wahrnehmbarer Menge abgespalten wird.

Abgesehen von rein theoretischem Interesse hat dieses Resultat, welches die eingangs gestellte Frage nach der Fernwirkung der Doppelbindung bejaht[1]), auch eine Bedeutung für eine andere, mehr praktische Frage: es zeigt, da die Festigkeit der Bindung bei einem cyclisch gebundenen Rest gegenüber einem offenen im allgemeinen abnimmt[2]), daß die Entmethylierung des *N*-Methyl-dihydroindols,



sich höchstwahrscheinlich nicht wird glatt durchführen lassen, und daß man für eine Darstellung des bis jetzt so wenig bekannten Dihydroindols mit Hilfe von Bromcyan von seinem *N*-Benzyl- oder *N*-Allylderivat wird ausgeben müssen, ganz ähnlich, wie ich dies vor kurzem[3]) für das Dihydroisoindol gezeigt habe.

Dimethyl-phenyläthyl-amin, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, und Bromcyan.

Das Dimethyl-phenyläthyl-amin erhielt, während diese Versuche im Gang waren, Barger[4]) aus Dimethylamin und Phenyläthylchlorid, wobei er sich zur Darstellung des Chlorids der Einwirkung von Chlorphosphor auf den β-Phenyl-äthylalkohol bediente. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man den Alkohol durch kurzes Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° in das Phenyläthylbromid verwandelt und dieses auf Dimethylamin einwirken läßt. Man erhält dabei allerdings in einer 20% des angewandten Bromids entsprechenden Menge das durch weitere Addition von Phenyläthyl-bro-

[1]) Für den Phenyläthyl-Rest hat soeben H. Emde [Festschrift zur Versammlung des Deutschen Apotheker-Vereins (Braunschweig 1910) S. 85] nach seiner Reduktionsmethode dasselbe gefunden.

[2]) Vergl. diese Berichte **40**, 3914 [1907]; **42**, 2035 [1909]; **43**, 1353 [1910].

[3]) Diese Berichte **43**, 1353 [1910].

[4]) Journ. Chem. Soc. **95**, 2193 [1909].

mid an Dimethyl-phenyläthyl-amin entstehende quaternäre Produkt $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2N(CH_3)_2Br$, welches sich aber leicht entfernen läßt, da es sich auf Zusatz von Alkali und Äther zur Reaktionsmasse zwischen der wäßrigen und ätherischen Schicht fest abscheidet. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in weichen, sich fettig anfühlenden Blättchen vom Schmp. 160°.

0.2010 g Sbst.: 0.1130 g AgBr.

$(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2N(CH_3)_2Br$. Ber. Br 23.95. Gef. Br 23.92.

Das Dimethyl-phenyläthyl-amin, welches unter 760 mm völlig konstant bei 205° siedet (Barger gibt als Sdp. 198—202° an), reagiert mit Bromcyan ziemlich heftig, so daß man zweckmäßig in ätherischer Verdünnung arbeitet. Es scheidet sich alsbald in einer Menge, die 40% der angewandten Base entspricht, eine weiße quaternäre Ammoniumverbindung ab, die sich spielend leicht in Alkohol löst, bei 220° schmilzt und als das durch Anlagerung von abgespaltenem Brommethyl an die Ausgangsbase gebildete Bromid erweist.

0.2266 g Sbst.: 0.1737 g AgBr.

$C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3Br$. Ber. Br 32.78. Gef. Br 32.62.

Das ätherische Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers ein schwach bromhaltiges Öl, das beim Fraktionieren im Vakuum (10 mm) einen bromhaltigen Vorlauf bis 162° und bei 164—165° eine bromfreie Hauptfraktion liefert. Der Vorlauf ist zwar sehr gering, läßt aber den durchdringenden Geruch des Phenyläthyl-bromids deutlich erkennen, die Hauptfraktion erweist sich als reines Phenyläthyl-methyl-cyanamid.

0.2108 g Sbst.: 0.5804 g CO_2, 0.1461 g H_2O. — 0.1378 g Sbst.: 21.6 ccm N (22°, 752 mm).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3).CN$. Ber. C 75, H 7.5, N 17.5.

Gef. » 75.08, » 7.52, » 17.6.

Die Verbindung ist recht schwer verseifbar; während die meisten disubstituierten Cyanamide bei ½- bis ¾-stündigem Kochen mit 30-prozentiger wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure vollständig in die zugehörigen sekundären Basen übergeführt werden, findet hier unter diesen Umständen überhaupt keine Ammoniak-Abspaltung statt, und es krystallisiert beim Erkalten der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit in fast quantitativer Ausbeute der Phenyläthyl-methyl-harnstoff, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3).CO.NH_2$, vom Schmp. 142° aus, den Johnson und Guest vor ganz kurzer Zeit[1]) aus Phenyläthyl-methyl-amin und cyansaurem Kalium gewonnen haben. Durch energische Verseifung

[1]) Amer. Chem. Journ. **42**, 340 [1909].

(mit Salzsäure im Rohr bei 160°) läßt sich sowohl der Harnstoff als das Cyanamid in die sekundäre Base überführen, und es scheint mir, als sei diese Bildung des Phenyläthyl-methyl-amins $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CH_3$, einfacher als die von Johnson und Guest beschriebene Methode, welche das in keineswegs guter Ausbeute aus Benzylcyanid zugängliche Phenyläthyl-amin[1]) zum Ausgangspunkt nimmt, in dasselbe erst den Benzolsulfo-Rest, dann eine Methylgruppe einführt und den Benzolsulfo-Rest durch Verseifung wieder abspaltet.

Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin, $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CH_2.C_6H_5$. und Bromcyan.

Das Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin erhält man in einer Ausbeute von 75 % der Theorie, wenn man Phenyläthyl-bromid und Methylanilin im molekularen Verhältnis 25 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, Salzsäure zusetzt, von geringen Mengen unverbrauchten Bromids filtriert, alkalisch macht und im Vakuum fraktioniert. Die Base destilliert ohne Vor- und Nachlauf unter 18 mm bei 198—199° als schwach gelbliche Flüssigkeit, erstarrt in Eis zu einer schneeweißen Masse und schmilzt bei 44°.

0.1822 g Sbst.: 0.5689 g CO_2, 0.1351 g H_2O

$C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$ Ber. C 85.30, H 8.06.
Gef. » 85.17, » 8.23.

Das Pikrat, welches sich in ätherischer Lösung als bald erstarrendes Öl abscheidet, ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert daraus in schönen Blättchen vom Schmp. 101°.

0.1217 g Sbst.: 13.7 ccm N (20°, 749 mm)

$C_{15}H_{17}N, C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 12.73. Gef. N 12.70.

Das Platinsalz löst sich auch in heißem Wasser schwer und wird beim Erwärmen damit leicht zersetzt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 162—163°.

0.1626 g Sbst.: 0.1378 g Pt.

$(C_{15}H_{18}N)_2PtCl_6$. Ber. Pt 23.44. Gef. Pt 23.25.

Die Einwirkung von Bromcyan auf das Methyl-phenyl-phenyläthyl-amin verläuft auch so, daß neben Brommethyl ganz kleine Mengen von Phenyläthyl-bromid gebildet werden. Die nach mehrstündigem Erwärmen mit Bromcyan auf dem Wasserbade resultierende blau-grün gefärbte, flüssige Masse liefert nämlich, wenn man sie durch Zusatz von Äther von ätherunlöslichen Bestandteilen befreit und das in den Äther in Lösung Gegangene fraktioniert, einen kleinen, deutlich nach $C_6H_5.CH_2.CH_2.Br$ riechenden Vorlauf. Die Hauptmenge

[1]) Vergl. S. 3212 Anm. und ferner Wohl und Berthold, diese Berichte 43, 2183 [1910].

destilliert bei 220—225° (11 mm) als dickes, schwach gelb gefärbtes Öl, erleidet aber dabei eine kleine Zersetzung, so daß auf die Herausarbeitung des darin unzweifelhaft enthaltenen Cyanamids, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CN).C_6H_5$, das an sich kein Interesse weiter bot, verzichtet wurde.

Diäthyl-phenyläthyl-amin, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.C_6H_5$, und Bromcyan.

Das Diäthyl-phenyläthyl-amin bildet sich aus Diäthylamin (2 Mol.) und Chloräthylbenzol (1 Mol.) nur sehr langsam und unvollständig; mit dem Phenyläthyl-bromid dagegen läßt sich die Ausbeute bei eintägigem Erwärmen im Rohr auf dem Wasserbade auf 90 % bringen. Der zu einem Krystallbrei erstarrte Rohrinhalt, welcher sich klar in Wasser löst, scheidet auf Zusatz von Alkali neben Diäthylamin die neue Base ab, die unter 10 mm Druck bei 103° völlig konstant als farblose, fast geruchlose Flüssigkeit übergeht.

0.1919 g Sbst.: 0.5753 g CO_2, 0.1910 g H_2O. — 0.1578 g Sbst.: 11.3 ccm N (22°, 748 mm).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$. Ber. C 81.35, H 10.73, N 7.92.
Gef. » 81.76, » 11.02, » 7.98.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat krystallisiert in langen Nadeln vom Schmp. 95°.

0.1257 g Sbst.: 14.9 ccm N (16°, 765 mm).

$C_{12}H_{19}N, C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.8. Gef. N 13.9.

Das Platindoppelsalz scheidet sich zuerst als Öl ab, wird dann allmählich fest und schmilzt bei 140°.

Die Reaktion mit Bromcyan, die zwar in recht intensiver Weise stattfindet, bei der aber ein Verdünnungsmittel unnötig ist, liefert eine Flüssigkeit, die nach dem Ausschütteln mit verdünnter Säure und Trocknen über Kaliumcarbonat beim Fraktionieren im Vakuum (15 mm) erstens einen bromhaltigen Vorlauf bis ca. 170° und zweitens in einer Ausbeute von 70 % der Theorie bei 174° eine bromfreie Hauptfraktion liefert. Aus dem Vorlauf, welcher intensiven Geruch nach Phenyläthyl-bromid zeigt, läßt sich letzteres leicht dadurch isolieren, daß man im Rohr mehrere Stunden mit überschüssigem, alkoholischem Trimethylamin erwärmt und durch Zusatz von Äther das oben beschriebene Phenyläthyl-trimethyl-ammoniumbromid, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3Br$, vom Schmp. 220° fällt. Die Hauptfraktion, welche den schwachen, aber charakteristischen Geruch der Cyanamide besitzt, erstarrt auch bei längerer Abkühlung nicht und erweist sich als reines Phenyläthyl-äthyl-cyanamid.

0.1849 g Sbst.: 0.5145 g CO_2, 0.1387 g H_2O.

$C_6H_5.CH_2.CH_2.N(C_2H_5).CN$. Ber. C 75.86, H 8.04.
Gef. » 75.89, » 8.33.

Die Verbindung ist leichter verseifbar, als die oben beschriebene Methylverbindung und spaltet schon bei halbstündigem Kochen mit Schwefelsäure einen großen Teil des Stickstoffs als Ammoniak ab. Wird durch längeres Kochen die Verseifung vollständig zu Ende geführt, so erhält man auf Zusatz von Alkali das Phenyläthyl-äthylamin als farbloses, auch nicht sehr stark riechendes Öl, das unter 13 mm zwischen 99° und 100° übergeht.

0.1689 g Sbst.: 0.4965 g CO_2, 0.1582 g H_2O. — 0.1533 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 750 mm).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$. Ber. C 80.54, H 10.06, N 9.4.
Gef. » 80.19, » 10.40, » 9.7.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat bildet rötlichgelbe, bei 130° schmelzende Blättchen

0.1296 g Sbst.: 16.9 ccm N.

Ber. N 14.81. Gef. N 14.86,

während das Platinsalz ein nur langsam erhärtendes, rotes Öl darstellt. Die Benzoyl- und die Benzolsulfoverbindung sind ölig; schön krystallisiert läßt sich aber der Phenylsulfoharnstoff erhalten, welcher sich beim Stehen der Base mit Phenylsenföl in wenig Alkohol allmählich in Form feiner Nadeln abscheidet, die bei 88° schmelzen.

0.1030 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 740 mm).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.N(C_2H_5).CS.NH.C_6H_5$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.3.

Was den nicht substituierten Harnstoff, $C_6H_5.CH_2.CH_2.N(C_2H_5).CO\,NH_2$, betrifft, so entsteht er in der üblichen Weise als Öl und erstarrt erst nach längerem Stehen. Er ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt (nicht ganz scharf) bei 58°.

Dimethyl-phenylpropyl-amin, $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$ und Bromcyan.

Wie in der Phenyläthyl-Reihe bildet sich auch in der Phenylpropyl-Reihe die dimethylierte Base aus Phenylpropyl-chlorid nur langsam aber ohne Nebenprodukte, aus Phenylpropyl-bromid viel schneller, aber in Begleitung der durch weitere Einwirkung des Bromids entstehenden quaternären Verbindung. Die letztere erhält man auf Zusatz von Alkali und Äther als ein zwischen der wäßrigen und ätherischen Schicht suspendiertes dickes Öl, das zwar, nachdem die letzten Spuren Äther verdunstet sind, fest wird, aber beim Umkrystallisieren aus Wasser oder aus Alkohol-Äther wieder ölig herauskommt. Bessere Eigenschaften besitzt das durch Einwirkung von Chlorsilber zu erhaltende Chlorid, das sich aus Alkohol durch Zu-

satz von eiskaltem Äther als schöne, weiße Krystallmasse vom Schmp. 88° abscheidet.

0.2284 g Sbst.: 0.1000 g AgCl.

$(C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2)_2N(CH_3)_2Cl$. Ber. Cl 11.18. Gef. Cl 10.84.

Das Dimethyl-phenylpropyl-amin, welches vor einer Reihe von Jahren Senfter und Tafel[1]) neben Methylalkohol, Allylbenzol und Trimethylamin bei der Destillation des Phenylpropyl-trimethyl-ammoniumhydroxyds gewonnen haben, zeigt, wenn man es aus Chlor- oder Brompropylbenzol darstellt, den von diesen beiden Forschern angegebenen Siedepunkt (225°) und liefert auch durch Addition von Jodmethyl dasselbe Jodmethylat (Schmp. 176°). Die Reaktion mit Bromcyan, die wegen ihrer Heftigkeit genau wie beim Dimethyl-phenyläthyl-amin in ätherischer Losung vorgenommen werden muß, führt zur Abscheidung einer quaternären Verbindung, die in Alkohol leicht löslich ist, nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther scharf bei 143° schmilzt und sich als reines Phenylpropyl-trimethyl-ammoniumbromid erweist.

0.2494 g Sbst.: 0.1833 g AgBr.

$C_6H_5.(CH_2)_3.N(CH_3)_3Br$. Ber. Br 31.01. Gef. Br 31.27.

Ihre Menge entspricht nahezu dem dritten Teil der angewandten Base. Das zugehörige Platindoppelsalz fällt als voluminoser Niederschlag aus, der sich in heißem Wasser ziemlich leicht löst und beim Erkalten in kleinen roten Kryställchen herauskommt. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 205—209°.

0.1191 g Sbst: 0.0304 g Pt.

$[C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3]_2PtCl_6$ Ber. Pt 25.52. Gef. Pt 25.52.

Das ätherische Filtrat vom quaternären Bromid gibt, wenn man es mit verdunnter Säure ausschüttelt, nur Spuren unveränderter Ausgangsbase an diese ab. Nach dem Trocknen uber Kaliumcarbonat und Verjagen des Äthers erhält man einen farblosen, flüssigen Rückstand, der nur ganz schwach bromhaltig ist und beim Destillieren im Vakuum neben wenigen Tropfen, die bei 180—185° (17 mm) übergehen, bei 187—189° bromfrei überdestilliert und reines Phenyl-propyl-methyl-cyanamid darstellt.

0.1765 g Sbst.: 0.4926 g CO_2, 0.1322 g H_2O.

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3).CN$. Ber. C 75.86, H 8.04.

Gef. » 76.11, » 8.30.

Die Verbindung besitzt einen sehr schwachen Geruch und ist ebenso schwer verseifbar wie das niedere methylierte Homologe. Um zum Phenylpropyl-methyl-amin zu gelangen, erhitzt man mehrere

[1]) Diese Berichte 27, 2309 [1894].

Stunden mit der dreifachen Menge konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 170°, befreit die etwas braun gefärbte Flüssigkeit von Spuren einer Trübung durch Ausäthern und setzt Alkali in starkem Überschuß zu. Die sekundäre Base siedet unter 17 mm Druck völlig konstant bei 110°, ist farblos und ziemlich geruchlos.

0.1844 g Sbst.: 0.5446 g CO_2, 0.1733 g H_2O. — 0.1277 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 750 mm).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CH_3$. Ber. C 80.53, H 10.07, N 9.4.
Gef. » 80.54, » 10.43, » 9.5.

Mit Pikrinsäure liefert sie ein öliges Pikrat, mit Platinchlorwasserstoffsäure dagegen ein aus heißem Wasser in schönen, roten Blättchen krystallisierendes Platindoppelsalz vom Schmp. 188°.

0.1448 g Sbst.: 0.0397 g Pt.

$(C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CH_3)_2H_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 27.54. Gef. Pt 27.41.

Mit Kaliumcyanat setzt sie sich um zu einem erst öligen, beim Abkühlen in Eis schnell erstarrenden Harnstoff, welcher sich in allen Lösungsmitteln leicht löst und auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser zur Lösung in Alkohol und energischem Reiben sich alsbald in feinen Blättchen vom Schmp. 101° abscheidet; dieselbe Verbindung entsteht auch aus Phenylpropyl-methyl-cyanamid bei gelindem Verseifen.

0.1402 g Sbst.: 0.3514 g CO_2, 0.1016 g H_2O.

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3).CO.NH_2$. Ber. C 68.75, H 8.33.
Gef. » 68.35, » 8.80.

Versucht man, durch direkte Einwirkung von Chlor- oder Brompropylbenzol auf Methylamin zum Phenylpropyl-methyl-amin zu gelangen, so erhält man die Base nur in schlechter Ausbeute und wenig reiner Form, da die Alkylierung hier wie in den meisten analogen Fällen gleich weiterschreitet.

Diäthyl-phenylpropyl-amin, $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$, und Bromcyan.

Das Diäthyl-phenylpropyl-amin entsteht aus Diäthylamin und Phenylpropyl-bromid unter den beim Diäthyl-phenyläthyl-amin angegebenen Bedingungen in nahezu theoretischer Ausbeute. Es stellt eine unter 22 mm Druck bei 137—139° siedende, farblose und ziemlich geruchlose Flüssigkeit dar, deren Pikrat und Platindoppelsalz beide ölig sind.

0.1730 g Sbst.: 0.5176 g CO_2, 0.1757 g H_2O. — 0.1875 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 748 mm).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$. Ber. C 81.68, H 11.00, N 7.32.
Gef. » 81.60, » 11.28, » 7.45.

Die Reaktion mit Bromcyan, welche fast ebenso intensiv wie beim Diäthyl-phenyläthyl-amin verläuft, liefert neben kleinen Mengen bromwasserstoffsaurem Salz (ca. 10 % der Ausgangsbase), die aus der

Reaktionsmasse mit Äther ausgefällt werden können, eine ätherlösliche Flüssigkeit, die beim Fraktionieren 1. in einen bromhaltigen Vorlauf (80—140° unter 16 mm) und 2. in eine fast bromfreie Hauptfraktion (193—194°) zerlegt werden kann. Der nach Phenylpropylbromid stark riechende Vorlauf läßt sich durch Behandlung mit Trimethylamin weiter in seine zwei Bestandteile: $C_6H_5.(CH_2)_3.Br$ und $(C_2H_5)_2N.CN$ zerlegen. Nach mehrstündigem Erwärmen im Rohr auf 100° wird durch Äther das bei 143° schmelzende Phenylpropyl-trimethyl-ammoniumbromid gefällt, während das mit sehr verdünnter Säure ausgeschüttelte ätherische Filtrat beim Fraktionieren das bei 68° (10 mm) siedende Diäthyl-cyanamid liefert. Sowohl das Bromid wie das diäthylierte Cyanamid entsprechen ca. dem vierten Teil des mit Bromcyan in Reaktion getretenen tertiären Amins.

Die Hauptfraktion, die beim nochmaligen Fraktionieren bei 191—192° (14 mm) bromfrei übergeht und ca. 75 % des mit Bromcyan in Reaktion getretenen Diäthyl-phenylpropyl-amins entspricht, erweist sich als reines Phenylpropyl-äthyl-cyanamid:

0.1942 g Sbst.: 0.5422 g CO_2, 0.1533 g H_2O.

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(C_2H_5).CN$. Ber. C 76.6, H 8.50,
Gef. » 76.2, » 8.77,

und liefert beim Verseifen im Rohr mit Salzsäure bei 160—170° quantitativ das sekundäre Phenylpropyl-äthyl-amin, bei dessen direkter Darstellung aus Phenylpropyl-bromid und Äthylamin man auf dieselben Schwierigkeiten wie beim Phenylpropyl-methyl-amin stößt.

Die Base siedet unter 16 mm Druck bei 118°, ist farblos, besitzt einen nur schwachen Geruch und liefert nur ölige Salze und Derivate.

0.1536 g Sbst.: 0.4550 g CO_2, 0.1517 g H_2O. — 0.1580 g Sbst.: 11.85 ccm N (19°, 765 mm).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$. Ber. C 80.98, H 10.43, N 8.59.
Gef. » 80.79, » 10.98, » 8.67.

Dipropyl-phenylpropyl-amin, $(C_3H_7)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$, und Bromcyan.

Das Dipropyl-phenylpropyl-amin bildet sich wie die Äthylverbindung in der nahezu theoretischen Ausbeute bei längerem Erwärmen von Phenylpropyl-bromid mit etwas überschüssigem Dipropylamin. Das durch Alkali in Freiheit gesetzte Gemenge von unverändertem Dipropylamin und der neuen Base wird erst bei gewöhnlichem Druck destilliert; dann wird, nachdem das Dipropylamin übergegangen ist, die Destillation in Vakuum fortgesetzt.

Das Dipropyl-phenylpropyl-amin siedet unter 17 mm Druck bei 158—160° und ist, wie die Methyl- und Äthylverbindung, farblos und ziemlich geruchlos.

0.1919 g Sbst.: 0.5789 g CO_2, 0.2019 g H_2O. — 0.1734 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 750 mm).

C_6H_5 $CH_2.CH_2.CH_2.N(C_3H_7)_2$. Ber. C 82.19, H 11.42, N 6.39.
Gef. » 82.27, » 11.68, » 6.55.

Das Pikrat der Base ist olig, das Platindoppelsalz fällt erst auch als Öl aus, erstarrt aber nach mehreren Tagen zu einer roten Krystallmasse, die bei 91—93° schmilzt.

0.1475 g Sbst.: 0.0338 g Pt.

Ber. Pt 23.0. Gef. Pt 22.9.

Nach der Umsetzung mit Bromcyan, die auch sehr energisch verläuft, erhält man auf Zusatz von Äther zur Reaktionsmasse nur eine ganz geringe Abscheidung; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine stark bromhaltige Flussigkeit, die außer dem Geruch des Phenylpropyl-bromids noch deutlich den süßlicheren Geruch des Propylbromids zeigt. Das letztere verfluchtigt sich im Vakuum, und man erhält beim Destillieren unter 14 mm Druck einen aus Dipropyl-cyanamid und Phenylpropyl-bromid bestehenden, recht bedeutenden Vorlauf (100—150°) und bei 190—195° das Phenyl-propyl-propyl-cyanamid. Die Trennung der Bestandteile des Vorlaufs, die in ihrer Menge etwa 35% der Ausgangsbase entsprechen, wurde wie bei der Äthylverbindung bewerkstelligt. Das Phenyl-propyl-propyl-cyanamid, welches den übrigen 65% entspricht, geht bei nochmaligem Destillieren unter 16 mm Druck völlig konstant bei 200° über:

0.1742 g Sbst.: 0.4923 g CO_2, 0.1447 g H_2O.

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(C_3H_7).CN$. Ber. C 77.22, H 8.91.
Gef. » 77.07, » 9.23.

und liefert beim Verseifen mit Salzsäure im Rohr das unter 17 mm Druck bei 134° siedende, farb- und geruchlose Phenylpropyl-propyl-amin.

0.1530 g Sbst.: 0.4553 g CO_2, 0.1527 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 12.7 ccm (25°, 752 mm).

$C_6H_5.(CH_2)_3.NH.C_3H_7$. Ber. C 81.35, H 10.73, N 7.92.
Gef. » 81.15, » 11.08, » 8.01.

Das Platindoppelsalz dieses letzteren ist ein rotes Öl; das Pikrat dagegen scheidet sich aus Alkohol-Äther beim Stehen allmählich in glänzenden, orangegelben Kryställchen vom Schmp. 97° ab.

0.1278 g Sbst.: 15.2 ccm N (17°, 761 mm).

Ber. N 13.80. Gef. N 13.82.

Aus den oben mitgeteilten Zahlen ersieht man, daß trotz der Angliederung des ganzen Phenylrestes an das Propylradikal, dessen Haftfestigkeit am Stickstoff dadurch nur so wenig erhöht wird, daß immer

noch auf je zwei Moleküle Propylbromid, die abgespalten werden, etwas mehr wie 1 Mol. abgespaltenes Phenylpropyl-bromid entfällt. Wie sich die Verhältnisse bei noch höhermolekularen Resten, $C_6H_5.(CH_2)_x$, gestalten werden, wird sich unschwer feststellen lassen, nachdem durch die kürzlich von mir publizierten Versuche[1]) die Möglichkeit einer Synthese der entsprechenden Amine, $C_6H_5.(CH_2)_x.NR_2$, gegeben worden ist.

495. J. v. Braun: Über cyclische Sulfide.

(II Mitteilung.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. November 1910.)

In einer vor kurzem in Gemeinschaft mit A. Trumpler ausgeführten Untersuchung[2]) habe ich gezeigt, daß aus 1.4-Dijodbutan, $J.(CH_2)_4.J$, mit Kaliumsulfid fast quantitativ Tetrahydro-thiophen, $(CH_2)_4>S$, entsteht, während 1.5-Dijodpentan vorwiegend eine hohermolekulare, noch etwas jodhaltige Verbindung von der ungefähren Zusammensetzung $[(CH_2)_5.S.]_x$ liefert und nur untergeordnet in ein monomolekulares Sulfid, $C_5H_{10}>S$, ubergeht, welches wir als *cyclo*-Pentamethylensulfid, $(CH_2)_5>S$, auffaßten. In Bezug auf die Konstitution dieses Korpers entstanden nun bei mir Zweifel, nachdem ich vor kurzem gefunden hatte[3]), daß 1.6-Dijodhexan, $J(CH_2)_6.J$, mit Basen nicht zu dem sich schwer bildenden Hexamethylenimin-, sondern zum α-Pipecolin-Ring zusammentritt; es mußte nämlich daraufhin auch die Möglichkeit einer Isomerisierung der Pentamethylenkette bei der Reaktion mit Schwefelkalium und fur die Verbindung $C_5H_{10}>S$ die Konstitution eines α-Methyl-tetrahydrothiophens, $\begin{array}{l} CH_2.CH_2 \\ | \quad\quad\quad >S \\ CH_2.CH(CH_3) \end{array}$, in Betracht gezogen werden. Um diese Frage zu entscheiden, unterwarf ich mich der Mühe, eine größere Menge 1.4-Dijod-pentan,

$$J.(CH_2)_3.CH(CH_3).J,$$

darzustellen. Das daraus mit Schwefelkalium entstehende Sulfid, $C_5H_{10}>S$, erwies sich als unzweifelhaft von dem aus der 1.5-Dijodverbindung entstehenden verschieden, so daß an der sechsgliedrigen

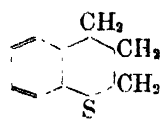
[1]) Diese Berichte 43, 2837 [1910].

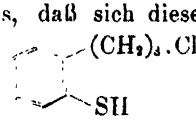
[2]) Diese Berichte 43, 545 [1910].

[3]) Diese Berichte 43, 2853 [1910].

Struktur des früheren Pentamethylen-sulfids nicht zu zweifeln ist und sich somit die Bildung der cyclischen Sulfide mit fünf und sechs Gliedern der Bildung der cyclischen, sekundären (nicht aber tertiären) Basen mit sechs und sieben Gliedern vollkommen zur Seite stellt. Unter diesen Umständen war es von Interesse, auch das 1.6-Dijod-hexan auf sein Verhalten gegen Kaliumsulfid zu prüfen, nachdem sich früher bei einer gemeinsam mit C. Müller ausgeführten Untersuchung [1]) gezeigt hatte, daß sich das achtgliedrige Heptamethylen-imin, $(CH_2)_7 > NH$ nur ganz spurenweise bildet: es ergab sich der Erwartung zufolge, daß das Sulfid $C_6H_{12} > S$ zwar faßbar ist, aber nur in außerordentlich geringer Menge entsteht, so daß ein unzweifelhafter Parallelismus zwischen der Bildungstendenz von

$(CH_2)_5 > NH$ und $(CH_2)_4 > S$.
$(CH_2)_6 > NH$ und $(CH_2)_5 > S$,
$(CH_2)_7 > NH$ und $(CH_2)_6 > S$,

existiert. Nach unten hin hört der Parallelismus indessen auf, da sich bekanntlich Pyrrolidin, $(CH_2)_4 > NH$, leicht und quantitativ bildet, $(CH_2)_3 > S$ dagegen nicht existenzfähig zu sein scheint [2]). Die früher von mir beobachtete Tatsache, daß die Ringbildungstendenz einer stickstoffhaltigen Kette modifiziert wird, wenn zwei Kohlenstoffatome als Seite eines Benzolsechsecks fungieren [3]), veranlaßte mich, auch in der Schwefelreihe die gleichen Verhältnisse zu untersuchen und zwar am Beispiel des α,β-Benzo-pentamethylensulfids, 

; dabei stellte es sich heraus, daß sich dieses cyclische Sulfid aus dem gechlorten Mercaptan, 

, im Gegensatz zum Pentamethylen-sulfid selbst so gut wie quantitativ bildet. Von Wichtigkeit scheint mir dieses Resultat für die Stickstoffreihe zu sein; denn bei dem Parallelismus zwischen $(CH_2)_5 > S$ und $(CH_2)_6 > NH$ ist ein solcher mit Wahrscheinlichkeit auch bei den Benzoderivaten zu erwarten, und das läßt hoffen, daß sich die siebengliedrigen Ringhomologen des Tetrahydro-chinolins und Tetrahydro-isochinolins als relativ leicht zugänglich erweisen werden.

---

[1]) Diese Berichte **39**, 4410 [1906].
[2]) Mansfeld, diese Berichte **19**, 698 [1886].
[3]) Vergl. z. B. diese Berichte **39**, 4350 [1906]; **40**, 1838 [1907].

1.4-Dijod-pentan, $J.(CH_2)_3.CH(CH_3)_3.J$ und Kaliumsulfid.

1.4-Dibrompentan reagiert mit Schwefelkalium genau so träge wie 1.5-Dibrompentan, so daß es sich nötig erwies, für den Versuch die Jodverbindung zu benutzen.

Sie kann, wie früher mitgeteilt[1]), erhalten werden, wenn man das Gemenge von Amyl- und Amylen-phenyläther, [$CH_3.(CH_2)_4.O.C_6H_5$ und $CH_2:CH.(CH_2)_3.O.C_6H_5$], welches als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Natrium auf ε-Jodamyl-phenyläther, $J.(CH_2)_5.O.C_6H_5$, entsteht, mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 130° behandelt, und das Gemenge von *n*-Amyljodid und 1.4-Dijodpentan durch fraktionierte Destillation trennt. Aus etwas über 300 g Jodamylphenyläther, zu dessen Darstellung[2]) ich von 500 g Benzoyl-ε-Chloramyl-amin, $C_6H_5CO.NH.(CH_2)_5.Cl$, ausging, wurden 40 g des Dijodids gewonnen, welches unter 13 mm bei 125—130° siedete und somit fast ganz rein war.

Mit einer konzentrierten, rein wäßrigen Lösung von Schwefelkalium (welches man zweckmäßig im fünf- bis sechsfachen Überschuß anwendet) reagiert das 1.4-Dijodpentan so träge, daß selbst nach 4-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade sich nur in ganz schwacher Weise der Geruch des cyclischen Sulfids bemerkbar macht; sobald man aber eine kleine Menge Alkohol zufügt, setzt die Reaktion mit großer Intensität ein: das spezifisch schwere Dijodid verwandelt sich in ein oben aufschwimmendes Öl, und nach kurzem Umschütteln ist das sämtliche Jod daraus eliminiert. Wenn man dann mit Wasser verdünnt und Äther zusetzt, so wird genau wie beim 1.4-Dijodbutan fast das gesamte Öl vom Äther aufgenommen, und es bleibt zwischen der wäßrigen und ätherischen Schicht nur eine ganz geringe Menge eines halbfesten, grau-grün gefärbten Körpers suspendiert. Abweichend wie beim 1.4-Dijodbutan erweist sich aber der Ätherinhalt nicht als einheitliche Verbindung. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verjagen des Äthers erhält man nämlich ein farbloses Öl (11.5 g aus 40 g Dijodid), welches zur Hälfte bei 133—141° übergeht; dann fängt die Temperatur schnell an zu steigen, und bei 229—230° destilliert die zweite Hälfte über.

Was diese zweite Fraktion (die beim nochmaligen Rektifizieren im Vakuum unter 24 mm bei 122° übergeht) darstellt, und welcher Reaktion sie ihre Entstehung verdankt, habe ich leider nicht eruieren können. Sie besitzt zwar schwachen knoblauchartigen Geruch, doch dürfte dieser nur von einer minimalen Beimengung stammen, da die Verbindung nur ganz geringe Mengen Schwefel (0.5%) enthält. Dagegen ist sie, wie aus der Analyse hervorgeht, sauerstoffhaltig und zwar entspricht ihre Zusammensetzung sehr annähernd der Formel $C_{11}H_{18}O$.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 4541 [1909]. [2]) Diese Berichte **38**, 956 [1905].

I. 0.1903 g Sbst.: 0.5599 g CO_2, 0.1729 g H_2O. — II. 0.1742 g Sbst.: 0.5128 g CO_2, 0.1589 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 80.49, H 9.76.
Gef. » I. 80.25, II. 80.28, » 10.1, 10.13.

Natürlich kann der Körper seine Entstehung nur dem Umstand verdanken, daß die Jodatome des Dijodpentans statt mit Schwefelkalium mit Alkohol- und mit Wassermolekülen in Reaktion treten; welcher Art aber diese Reaktion ist, die aus einem Körper mit fünf Kohlenstoffatomen selbst unter Zuhilfenahme des Äthylalkohols eine Verbindung mit elf Kohlenstoffatomen entstehen läßt, ist völlig unklar und wohl ohne Analogie. Sobald ich wieder über etwas größere Mengen 1.4-Dijodpentan verfügen werde, hoffe ich, dieser Frage näher zu treten.

Das α-Methyl-tetrahydrothiophen, welches in der niedriger siedenden Fraktion enthalten ist, geht beim nochmaligen Rektifizieren fast konstant bei 134° über, siedet also niedriger als das isomere Pentamethylen-sulfid (141°), und zwar beträgt die Differenz fast genau so viel, wie zwischen dem α-Methyl-pyrrolidin und dem isomeren Piperidin.

0.2284 g Sbst.: 0.5072 g $BaSO_4$.

$(CH_2)_4>S$. Ber. S 31.4. Gef. S 30.5.

Vom Pentamethylen-sulfid unterscheidet sich die Verbindung erstens durch den zwar noch reichlich unangenehmen, aber nicht ganz so durchdringenden Geruch und zweitens durch das Verhalten gegen Jodmethyl.

Beim Zusammenbringen des Komponenten findet viel schneller als beim Pentamethylensulfid Trübung und Abscheidung des Additionsproduktes in dichten Flocken statt; das Jodmethylat krystallisiert aus Alkohol in langen, derben Nadeln, verflüchtigt sich ohne zu schmelzen bei 172—173° (also 20° tiefer wie das Jodmethylat des Pentamethylensulfids) und zeichnet sich in charakteristischer Weise dadurch aus, daß es sich im Exsiccator, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, in eine amorphe, hornartige Masse verwandelt, während die schönen Krystalle der Pentamethylenverbindung vollkommen haltbar sind. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man aus der amorphen Verbindung wieder die charakteristischen derben Nadeln.

0.1910 g Sbst.: 0.1838 g AgJ.

$C_5H_{10}>S(CH_3).J$. Ber. J 52.05. Gef. J 52.00.

Auch das Platinsalz ist von dem Chloroplatinat der Pentamethylenverbindung verschieden; es ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich, krystallisiert in schönen rotgelben Blättchen und schmilzt viel tiefer, nämlich bei 197° (unter Aufschäumen).

0.1110 g Sbst.: 0.0334 g Pt.

$(C_5H_{10}>S.CH_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.37. Gef. Pt 30.07.

1.6-Dijod-hexan, $J.(CH_2)_6.J$, und Kaliumsulfid.

Mit überschüssigem Schwefelkalium in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Alkohol setzt sich das 1.6-Dijodhexan genau so schnell wie die niederen Homologen um. Fügt man Wasser und Äther zur Reaktionsmasse, so erhält man wie beim Dijodpentan eine klare wäßrige und eine klare ätherische Schicht und zwischen beiden eine sehr voluminöse Suspension eines grauen bröckligen Körpers. Wenn man diesen festen Körper samt der ätherischen Lösung der Wasserdampf-Destillation unterwirft, so geht erst der Äther über, dann folgen wenige Tropfen eines intensiv sulfidartig riechenden Öls, und es bleibt in einer über 90% des Dijodids entsprechenden Menge ein beim Erkalten erstarrendes Öl zurück. Dasselbe enthält noch etwas Jod, viel Schwefel und stellt unzweifelhaft ein durch Zusammentreten mehrerer Kaliumsulfid- und Hexamethylenjodid-Moleküle gebildetes Produkt etwa von der Formel $J.(CH_2)_6.S.(CH_2)_6 \ldots S.(CH_2)_6.J$ dar.

Das Destillat hinterläßt nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Äthers das Produkt der Reaktion zwischen 1 Mol. Kaliumsulfid und 1 Mol. Dijodhexan als sehr intensiv riechendes, farbloses Öl, dessen Menge kaum 6% der Theorie erreicht (aus 25 g Dijodid ca. 0.5 g). Seine Zusammensetzung ergibt sich aus der Untersuchung des Jodmethylats und des zugehörigen Platinsalzes.

Das erstere bildet sich ziemlich schnell, ist in Alkohol kalt schwer löslich und krystallisiert daraus in derben farblosen Nadeln vom Schmp. 147°.

0.1668 g Sbst.: 0.1518 g AgJ.

$C_6H_{12}>S(CH_3)J$ Ber. J 49.22. Gef. J 49.18.

Das Platinsalz ist auch in heißem Wasser mäßig löslich und scheidet sich aus der heißen wäßrigen Lösung in schönen rotgelben Blättern ab, die bei 193° schmelzen.

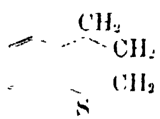
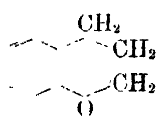
0.1893 g Sbst.: 0.1753 g CO_2, 0.0800 g H_2O. — 0.1616 g Sbst.: 0.0469 g Pt.

$[C_6H_{12}>S.CH_3]_2Cl_6Pt$. Ber. C 25.07, H 4.5, Pt 29.10.
Gef. » 25.22, » 4.7, » 29.03.

Ob die Verbindung $C_6H_{12}>S$ einen Siebenring enthält, oder das durch Isomerisierung der Hexamethylen-Kette entstandene α-Methyl-pentamethylensulfid darstellt, ist einstweilen, so lange das 1.5-Dijod-hexan nicht zugänglich ist, wohl nicht zu entscheiden. Mit Rücksicht auf die Konstitution des Sulfids aus Pentamethylen-dijodid halte ich es aber für wahrscheinlich, daß auch beim Hexamethylen-Körper die in geringem Umfange stattfindende Reaktion zwischen 1 Mol. Kaliumsulfid und 1 Mol. Dijodid ohne sekundäre Atomverschiebungen verläuft.

Thiochroman, .

Zum α,β-Benzo-pentamethylen-sulfid kann man bequem vom salzsauren o-γ-Chlorpropyl-anilin, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.NH_2, HCl$[1]), mit Hilfe der bekannten Leuckartschen Xanthogenat-Methode gelangen, nach welcher Gattermann und Lockhardt schon vor längerer Zeit aus o-Amido-chlorstyrol, $Cl.CH:CH.C_6H_4.NH_2$, das Thionaphthen dargestellt haben[2]). Das in der gewöhnlichen Weise diazotierte Chlorpropylanilin scheidet auf Zusatz von xanthogensaurem Kalium das Diazoxanthogenat, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.N_2.S.CS.OC_2H_5$, als schweres gelbes Öl ab, das beim langsamen Erwärmen auf 70° Stickstoff abspaltet und in ein dunkler gefärbtes, aber nicht fest werdendes Öl — wahrscheinlich $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.S.CS.OC_2H_5$ — übergeht. Kocht man dieses in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Alkali, so wird — selbstverständlich über das Alkalisalz des Thiophenols, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.SH$, hinweg — das cyclische Sulfid (I) gebildet, welches dem von Steindorff und mir[3]) vor mehreren Jahren auf ähnlichem Wege dargestellten Chroman (II) vollkommen analog ist,

I.  II. ,

und daher kurz als Thiochroman bezeichnet werden möge. Zur Isolierung des Thiochromans treibt man nach etwa 1-stündigem Kochen Wasserdampf durch die alkalische Flüssigkeit, verdünnt das alkoholhaltige Destillat, in welchem ein farbloses, intensiv riechendes Öl schwimmt, mit Wasser und äthert aus; im Rückstand von der Wasserdampf-Destillation bleibt nur ganz wenig Harz.

Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verjagen des Äthers das cyclische Sulfid behaftet mit einem widerwärtigen mercaptanähnlichen Geruch, der sich jedoch beim Destillieren fast vollständig verliert. Die Verbindung geht unter 15 mm Druck bei 125—131°, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, über; beim zweiten Destillieren verflüchtigt sie sich fast vollständig zwischen 128—130° (15 mm), hinterläßt aber wieder eine ganz geringe Menge Harz, so daß offenbar die Destillation von einer minimalen Zersetzung begleitet ist.

[1]) Diese Berichte **38**, 850 [1905]. [2]) Diese Berichte **26**, 2808 [1893].
[3]) Diese Berichte **38**, 850 [1905].

0.1657 g Sbst.: 0.4399 g CO_2, 0.1040 g H_2O. — 0.1428 g Sbst.: 0.2197 g $NaSO_4$.

$$C_6H_4<\begin{matrix}(CH_2)_3.\\ \dot{S}\end{matrix}\quad \begin{matrix}\text{Ber. C 72.00, H 6.7, S 21.3.}\\ \text{Gef. » 72.40, » 6.97, » 21.13.}\end{matrix}$$

Das Thiochroman ist schwach gelblich gefärbt, stark lichtbrechend und färbt sich bei längerem Stehen etwas dunkler.

Mit Jodmethyl reagiert es genau so wie die offenen Äther des Thiophenols nicht merklich. Mit Dimethylsulfat dagegen findet ganz entsprechend der interessanten, kürzlich von Auwers und Arndt[1]) an den Äthern des Thiokresols gemachten Beobachtung eine lebhafte Vereinigung statt; das Additionsprodukt, welches in Alkohol leicht, in Äther unlöslich ist, stellt ein dunkles, schwer bewegliches Öl dar und erstarrt auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht.

Behandelt man das Thiochroman in der üblichen Weise mit Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung, bis die Öltropfen verschwunden sind, und äthert die von Braunstein filtrierte klare Flüssigkeit zweimal mit nicht zu wenig Äther aus, so geht in den Äther ziemlich vollständig das durch Oxydation gebildete Thiochroman-Sulfon: es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Äthers in fester Form und kann durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser in schneeweißer, analysenreiner Form erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 88.5°.

0.1452 g Sbst.: 0.3145 g CO_2, 0.0759 g H_2O.

$$C_6H_4<\begin{matrix}(CH_2)_3.\\ \dot{S}O_2\end{matrix}\quad \begin{matrix}\text{Ber. C 59.34, H 5.5.}\\ \text{Gef. » 59.1, » 5.8.}\end{matrix}$$

Die Ausbeute an Thiochroman ist eine überraschend gute, denn sie beträgt 80—85 %, auf das Chlorpropyl-anilin bezogen. Da mit etwa einer solchen Ausbeute der Ersatz der aromatischen Amidogruppe durch Sulfhydryl bei der Leuckartschen Reaktion zu verlaufen pflegt, so kann man sagen, daß der Ringschluß des gechlorten Thiophenols, $Cl.(CH_2)_3.C_6H_4.SH$, zum cyclischen Sulfid in quantitativer Weise vor sich geht. Das Thiochroman erscheint jedenfalls als das wohl heute am leichtesten zugängliche ringförmige Sulfid mit einer gesättigten Polymethylen-Kette und soll noch nach verschiedenen Richtungen untersucht werden.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 2713 [1909].

496. Henry A. Torrey und Roger Adams: Über in Alkalien unlösliche Phenole [1]).

(Eingegangen am 12. Oktober 1910.)

Die von dem einen von uns [2]) in Gemeinschaft mit H. B. Kipper begonnene Untersuchung über in Alkalien unlösliche Phenole ist in der Zwischenzeit im hiesigen Laboratorium weitergeführt worden und hat die Entdeckung einer Reihe von OH-Verbindungen mit sich gebracht, die für die Diskussion des Gegenstandes verwertbar sind. Da jedoch die Abhandlung, welche das Thema ausführlicher behandeln soll, erst nach Verlauf einiger Zeit erscheinen kann, so veröffentlichen wir die nachstehende Mitteilung schon jetzt, um zu verhindern, daß andere Chemiker eine von uns bereits ausgeführte Arbeit ebenfalls in Angriff nehmen. Da jedoch auch die bereits recht beträchtliche Menge des von uns gesammelten experimentellen Materials zu einer genügend begründeten abschließenden Erklärung der beobachteten Erscheinungen noch nicht ausreicht, so sollen die Versuche noch weiter ausgedehnt werden.

Von den insgesamt 15 Phenolen, die wir gelegentlich unserer Untersuchung dargestellt haben, sollen hier zur näheren Beschreibung nur sechs ausgewählt werden, die sich von einander durch die Stellung der Nitrogruppe im Benzolring des Phenylhydrazin-Restes unterscheiden. Unsere Arbeit hat zu der merkwürdigen Feststellung geführt, daß die *para*-Nitro-phenylhydrazone des Päonols und Brom-päonols in Natronlauge löslich sind, während die entsprechenden *meta*- und *ortho*-Nitrokörper in Alkalien unlöslich sind. Ob die Löslichkeit der *p*-Nitroverbindungen auf die Hydroxyl-, oder aber auf die Nitrogruppe zurückzuführen ist, muß noch durch weitere Versuche aufgeklärt werden.

Das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Päonols, $NO_2.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).C_6H_3(OH)(OCH_3)$, scheidet sich aus Eisessig in ziegelroten Krystallen ab, die sich bei 235—236° zersetzen und in Natronlauge löslich sind.

0.3143 g Sbst. gaben 37.9 ccm trocknen Stickstoff (22.5°, 767 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.12.

---

[1]) Die Anregung zu dieser Arbeit hat der verstorbene Prof. H. A. Torrey gegeben, und auch noch mehr als die Hälfte der Versuche ist unter seiner Leitung ausgeführt worden; bei dem letzten Teil der Arbeit haben wir uns jedoch infolge seines allzu frühen Todes seiner Mitwirkung nicht mehr zu erfreuen gehabt. C. L. Jackson.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 77 [1907]; **30**, 836 [1908].

Das aus Eisessig in langen, orangefarbenen Nadeln auskrystallisierende *p*-Nitro-phenylhydrazon des Brom-päonols, $NO_2 C_6H_4.NH.N:C(CH_3).C_6H_2Br(OH)(OCH_3)$, zersetzt sich bei 222° und wird von Natronlauge ebenfalls aufgenommen.

0.1948 g Sbst.: 0.0974 g AgBr.

$C_{15}H_{14}O_4N_3Br$. Ber. Br 21.05. Gef. Br 21 26.

Unlöslich in Natronlauge erwiesen sich dagegen die folgenden vier Verbindungen:

m-Nitro-phenylhydrazon des Päonols: Rote, bei 197° schmelzende Tafeln aus Eisessig.

0.1973 g Sbst. gaben 24.6 ccm trocknen Stickstoff (21°, 763 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.60.

m-Nitro-phenylhydrazon des Brom-päonols: Braunrote, bei 208° schmelzende Tafeln.

0.1737 g Sbst.: 0.0864 g AgBr.

$C_{15}H_{14}O_4N_3Br$. Ber. Br 21.05. Gef Br 21.15.

o-Nitro-phenylhydrazon des Päonols: Tiefrote, anscheinend monokline Prismen aus Eisessig, die sich bei 217° verflüssigen.

0.2659 g Sbst. gaben 32.7 ccm trocknen Stickstoff (28°, 763 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.06.

o-Nitro-phenylhydrazon des Brom-päonols: Dicke, rote Nadeln vom Schmp. 253—254°.

0.2661 g Sbst.: 0.1324 g AgBr.

$C_{15}H_{14}O_4N_3Br$. Ber. Br 21.05. Gef. Br 21.16.

Harvard University, Cambridge, U. S. A., 20. September 1910.

497. A. Gutbier: Über Bromosalze des Platins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. November 1910.)

Mit Fr. Bauriedel habe ich im vorigen Jahre über Hexabromoplatineate aliphatischer Ammoniumverbindungen berichtet[1]) und die Fortsetzung dieser Arbeit in Aussicht gestellt. Ich konnte nun die Versuche mit Unterstützung von Fr. Bauriedel und C. J. Obermaier weiterführen und will die Resultate ganz kurz mitteilen.

Zur Darstellung des Wasserstoffplatinebromids aus dem von W. C. Heraeus-Hanau gelieferten chemisch reinen Platin bedienten wir uns des bereits beschriebenen Verfahrens[2]). Die Bereitung der neuen

[1]) Diese Berichte **42**, 4243 [1909]. [2]) l. c.

Verbindungen erfolgte im allgemeinen so, daß man die Lösung des aus der reinen, von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Base und Bromwasserstoffsäure dargestellten Ammoniumbromids zu der des Wasserstoff-platinebromids hinzufügte und die sich bildenden krystallinischen Niederschläge aus verdünnter Bromwasserstoffsäure reinigte. Zeigte das Reaktionsprodukt Neigung, sich, teils schon unter der Mutterlauge, teils erst beim Umkrystallisieren, zu zersetzen, so wandte man verdünnt alkoholische Lösungen des betreffenden Bromids bezw. von Bromwasserstoff an und konnte dadurch Verharzung vermeiden.

Die weiter unten beschriebenen Hexabromoplatineate sind meist ausgezeichnet krystallisiert erhalten worden. Hr. Professor Dr. H. Lenk war, wofür ich ihm auch an dieser Stelle den verbindlichsten Dank ausspreche, wiederum so freundlich, diese Präparate krystallographisch zu untersuchen. Er behält sich Messungen einiger besonders gut ausgebildeter Krystalle vor, hat mir alle, im experimentellen Teile gebrachten diesbezüglichen Angaben zur Verfügung gestellt und auch folgenden allgemeinen Bericht übergeben:

Krystallographisch undefinierbare, schuppige oder filzige Aggregate bilden Anilinium-, Dimethyl- und Äthylanilinium-, sowie β-Naphthylammoniumhexabromoplatineat. Dem monoklinen Systeme gehören an das *o*- und *p*-Phenylendiammoniumsalz. Mehr monoklin als rhombisch erscheinen *o*- und *p*-Toluidinium-, α-Naphthyl- und Benzyläthylammonium-, sowie Chinolinium-hexabromoplatineat; sie sind zumeist flach prismatisch entwickelt und weisen gerade oder wenig schiefe Auslöschung auf. Eher rhombisch wie monoklin sind die Derivate des *m*-Toluidiniums, 1.2.4-, 1.3.4- und 1.4.5-Xylidiniums, des Pyridiniums, α-Picoliniums und Benzylammoniums; sie zeigen tafelige oder prismatische Formen und gerade Auslöschung. Man findet immer Glasglanz, manchmal Diamantglanz, und beobachtet bei den nicht regulären Krystallen fast durchweg kräftige Lichtbrechung und starke Doppelbrechung.

Da sich die umkrystallisierten [1]) Verbindungen erst bei sehr hohen Temperaturen verflüssigen und lange vorher schon unter Dunkelfärbung zusammengesintert sind, waren die Schmelzpunkte [2]) mit absoluter Sicherheit nicht zu ermitteln; soweit sie im experimentellen Teile angegeben sind, stellen sie immer das Mittel aus den von mehreren Beobachtern ausgeführten Bestimmungen dar.

---

[1]) Alle Angaben im experimentellen Teile beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, ausschließlich auf die umkrystallisierten Präparate. Betreffend aller Einzelheiten der Versuche verweise ich auf die Dissertationen meiner Mitarbeiter. (Fr. Bauriedel, Druckerei von Benedikt Hilz, Nürnberg 1910; C. J. Obermaier, Druckerei von Junge & Sohn, Erlangen 1910.)

[2]) Unkorrigiert und beim schnellen Erhitzen beobachtet.

Die Präparate lösen sich in kaltem Wasser meist nur sehr wenig und mit gelber Farbe, in warmem Wasser etwas mehr mit gelbroter bis roter Färbung auf. Durch Kochen mit viel Wasser werden sie fast ausnahmslos zersetzt. In verdünnter Bromwasserstoffsäure sind sie bei gewohnlicher Temperatur unter Gelbfärbung relativ wenig, beim Erhitzen aber mit roter Farbe so gut löslich, daß sie aus diesem Mittel bequem umkrystallisiert werden können. Von absolutem Alkohol werden diese Anlagerungsverbindungen auch in der Siedehitze nur schwer aufgenommen; enthält der Alkohol aber eine gewisse Menge von Wasser oder von verdunnter Bromwasserstoffsäure gelöst, so bilden sich bei gewohnlicher Temperatur schwach gelb bis gelbrote Flüssigkeiten. Aus siedendem, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure vermischtem Alkohol lassen sich die Präparate umkrystallisieren.

Durch konzentrierte Natronlauge werden aus den Lösungen die Basen in Freiheit gesetzt, und beim Erhitzen tritt meist weitgehende Zersetzung unter Dunkelfärbung ein — Ammoniak bildet bei Zimmertemperatur rein gelbe Losungen, die sich beim Erhitzen in bekannter Weise vollständig entfärben. — Hydrazinhydrat entfärbt die Lösungen schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von Platin und Entwicklung von Stickstoff. Ebenso verhält sich Hydraziniumchlorid bezw. -sulfat bei Gegenwart von Alkali.

Die Analysen der mit verdunnter Bromwasserstoffsäure gewaschenen und an der Luft getrockneten Präparate wurden wie früher[1]) ausgeführt.

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Fr. Bauriedel und C. J. Obermaier.)

I. Anilinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.NH_3]_2PtBr_6$.

Bildet gelblichrote, filzige Krystallschüppchen, die krystallographisch undefinierbar sind. Liefert beim Zerreiben ein rotgelbes Pulver, das bei 260° noch nicht geschmolzen ist.

$C_{12}H_{16}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 22.51, 22.62, 22.63, 22.55.

II. Methylanilinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.NH_2.CH_3]_2PtBr_6$.

Wird in leuchtend roten Nadeln und dunkelroten verästelten Spießen erhalten. Diamantglänzende Krystallskelette; anscheinend rhombisch. Läßt sich zu einem rotgelben Pulver zerreiben, das unter Zersetzung zwischen 227° und 228° schmilzt.

$C_{14}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 21.98, 21.94, 21.92, 21.85.

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **69**, 304 [1909].

III. Dimethylanilinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.NH(CH_3)_2]_2PtBr_6$.

Die in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelösten Komponenten reagieren bei gewöhnlicher Temperatur mit einander unter Bildung einer schleimigen Fällung, die unter der Mutterlauge nach und nach, schneller bei dem Versuche, sie aus heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure zu reinigen, verharzt. Infolgedessen wurde in Gegenwart von Alkohol gearbeitet. Nach längerem Stehen schied dann die Lösung rote, krystallographisch undefinierbare Spieße und Nadeln ab.

$C_{16}H_{24}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt 21.45.

IV. Äthylanilinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.NH_2.C_2H_5]_2PtBr_6$.

Scheidet sich in leuchtend roten, mikroskopisch kleinen Nadeln aus, die krystallographisch undefinierbar sind. Das rötlichgelbe Pulver schmilzt zwischen 209° und 210°.

$C_{16}H_{24}N_2PtBr_6$. Ber Pt 21.24. Gef. Pt. 21.53, 21.37, 21.03, 21.44.

V. Diäthylanilinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.NH(C_2H_5)_2]_2PtBr_6$.

Hier traten dieselben Erscheinungen auf wie bei dem Dimethyl-ammoniumsalze. Deshalb wurde auch hier Alkohol hinzugegeben. Nach einigen Tagen setzte die Lösung große, leuchtend rote, prismatische Krystalle ab.

$C_{20}H_{32}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.02. Gef. Pt 19.76.

VI. *o*-Toluidinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2PtBr_6$.

Krystallisiert in leuchtend gelbroten, seidenglänzenden Nadeln. Eher monoklin als rhombisch. Aus der Mutterlauge schieden sich prachtvoll rotgelbe, farrenkrautähnlich an einander gelagerte Nadeln aus. Beim Zerreiben der Substanz wird ein rotgelbes Pulver erhalten, das bei 222° zu sintern beginnt und zwischen 225° und 226° unter Zersetzung schmilzt.

$C_{14}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 22.19, 22.11.

VII. *m*-Toluidinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2PtBr_6$.

Erscheint in leuchtend roten, kleinen, glänzenden Krystallen. Doppeltbrechende Schüppchen; hin und wieder in rhombischen Formen. Ein zweiter Versuch lieferte rote, zu Wärzchen vereinigte Aggregate. Läßt sich zu einem rotgelben Pulver zerreiben, das unter Zersetzung bei 266° schmilzt.

$C_{14}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 21.69, 22.38.

VIII. *p*-Toluidinium-hexabromoplatineat, $[C_6H_4(CH_3).NH_3]_2PtBr_6$.

Bildet prächtig glänzende, gelbrote Spieße und Platten. Unter dem Mikroskop tafelige Prismen; meist gerade Auslöschung. Liefert ein rötlichgelbes Pulver, das zwischen 268° und 269° schmilzt.

$C_{14}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 21.92, 21.74.

IX. Xylidinium-(1.2.4)-hexabromoplatineat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2PtBr_6$.

Wird in leuchtend roten, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln und Spießen gewonnen. Unter dem Mikroskop rhombische, schlanke, leistenförmige und tafelige Krystalle von gerader Auslöschung. Beim Verreiben resultiert ein rötlichgelbes Pulver, das zwischen 262° und 263° schmilzt.

$C_{16}H_{24}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt 21.00, 21.08.

X. Xylidinium-(1.3.4)-hexabromoplatineat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2PtBr_6$.

Gelblichrote, zarte, seidenglänzende Nadeln, Platten und Spieße, die sich bei mikroskopischer Betrachtung als schlanke, leistenförmige Krystalle von gerader Auslöschung zu erkennen geben. Ihr rötlichgelbes Pulver schmilzt bei 256°.

$C_{16}H_{24}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt 20.73, 20.65.

XI. Xylidinium-(1.4.5)-hexabromoplatineat, $[C_6H_3(CH_3)_2.NH_3]_2PtBr_6$.

Krystallisiert in roten, zarten, seidenverfilzten Nadeln, in zarten Spießen und in hellrubinroten, glänzenden, langen Nadeln. Eine Krystallisation lieferte monokline, gelbrote Täfelchen, verzwillingt nach $\infty P \infty$; gipsähnlich. Auslöschungstiefe = 30° zur Zwillingsebene $\infty P \infty$. Gerade Auslöschung. Dichroitisch gelbrot und hellgelb. In einer anderen Krystallisation fanden sich rhombische Täfelchen, ähnlich dem Xylidinium-(1.2.4)-hexabromoplatineat. Gibt ein rotgelbes Pulver, das bei 241° schmilzt.

$C_{16}H_{24}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.24. Gef. Pt 20.43, 20.71, 21.59.

XII. Pyridinium-hexabromoplatineat, $[C_5H_5:NH]_2PtBr_6$.

Bildet prachtvoll glänzende, rotbraune, große Nadeln und Spieße. Unter dem Mikroskop schlanke, leistenförmige Krystalle von gerader Auslöschung. Ihr rotbraunes Pulver ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

$C_{10}H_{12}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 23.38. Gef. Pt 23.34, 23.26, 23.26.

XIII. α-Picolinium-hexabromoplatineat, $[C_5H_4(CH_3):NH]_2PtBr_6$.

Prachtvoll glänzende, rote bis rotbraune, rhombische Täfelchen von gerader Auslöschung; barytähnlich. Beim Zerreiben erhält man ein gelbstichig rotes Pulver, das zwischen 211° und 212° schmilzt.

$C_{12}H_{16}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 21.88, 22.07, 21.77.

XIV. Chinolinium-hexabromoplatineat, $[C_9H_7:NH]_2PtBr_6$.

Der sich beim Vermischen der gelösten Komponenten ausscheidende schleimige Niederschlag muß sehr oft aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert werden, ehe die Krystalle analysenrein sind. Leuchtend rote, glänzende, monokline Prismen. Aus der Mutterlauge scheiden sich lange, glasklare, rubinrote Nadeln aus; Entwicklung flach prismatisch; schiefe Auslöschung. Das rotstichig gelbe Pulver schmilzt unter Zersetzung zwischen 254° und 255°.

$C_{18}H_{16}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.88. Gef. Pt 20.57, 20.00, 19.97.

XV. Benzylammonium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.CH_2.NH_3]_2PtBr_6$.

Der sich direkt ausscheidende, schleimige Niederschlag wird beim Stehen unter der Mutterlauge nach und nach pulverig und fest. Er krystallisiert aus verdünnter Bromwasserstoffsäure in prächtig glitzernden, gelbroten, rhombischen Täfelchen von gerader Auslöschung. Das rotgelbe Pulver beginnt gegen 256° zusammenzusintern und ist zwischen 257° und 259° unter Zersetzung geschmolzen.

$C_{14}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 22.10, 21.79.

XVI. Benzyl-äthyl-ammonium-hexabromoplatineat, $[C_6H_5.CH_2.NH_2.C_2H_5]_2PtBr_6$.

Leuchtend hellrote Blättchen und zarte, zu Büscheln vereinigte Nadeln, deren schwach rotstichig gelbes Pulver bei 172° zusammensintert, bei 174° erweicht und bei 177° schmilzt.

$C_{18}H_{28}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.61. Gef. Pt 20.05, 20.31, 19.82.

XVII. Benzidinium-hexabromoplatineat, $[(C_6H_4)_2:N_2H_6]PtBr_6$.

Erscheint meist in gelbroten, feinen, krystallographisch undefinierbaren Nadeln. Eine besonders gut gelungene Krystallisation lieferte monokline, spießige Krystalle; ziemlich stark pleochroitisch; c orangerot, a rotgelb.

$C_{12}H_{14}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 22.67. Gef. Pt 22.15, 22.08.

XVIII. *o*-Phenylendiammonium-hexabromoplatineat, $[C_6H_4:(NH_3)_2]PtBr_6$.

Nach längerem Stehen krystallisieren aus der Lösung der Komponenten glänzende, braungelbe Nadeln aus, die sich beim Umkrystallisieren zersetzen. Die direkt erhaltene Abscheidung bestand aus monoklinen, tafeligen Kryställchen von der Form $\infty P . + P\infty . \infty P\infty$. Braun; im durchfallenden Licht gelbrot. Starker Pleochroismus; c orange, a gelb. Auslöschungstiefe auf $\infty P\infty = 4°$. Ebene der optischen Achsen $\perp \infty P\infty$. Spaltbar nach $\infty P\infty$ und $0P$.

$C_6H_{10}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 26.43.

XIX. *m*-Phenylendiammonium-hexabromoplatineat, $[C_6H_4:(NH_3)_2]PtBr_6$.

Aus der Lösung scheiden sich nach und nach dunkelrote, prachtvoll glitzernde Nädelchen aus, die nicht umkrystallisiert werden konnten. Anscheinend rhombisch. Liefert beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver, das bei 270° noch nicht geschmolzen ist.

$C_6H_{10}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 24.46.

XX. *p*-Phenylendiammonium-hexabromoplatineat, $[C_6H_4:(NH_3)_2]PtBr_6$.

Direkt wurden dunkelrote, metallschimmernde Prismen gewonnen. Monoklin; von der Form $\infty P . 0P$ oder $-P\infty$, manchmal auch $\infty P\infty$. Schwach

pleochroitisch; c dunkelbraun, a und b hellbraun. Auslöschungstiefe auf ∞P anscheinend 30°.

$C_6H_{10}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 24.71. Gef. Pt 24.73, 24.77.

XXI. α-Naphthylammonium-hexabromoplatineat, $[C_{10}H_7.NH_3]_2PtBr_6$.

Stark zugespitzte, zahnstocherartige, rote, glänzende Krystalle. Schräge Spaltrisse deuten auf monoklines System. Das gelbrote Pulver ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

$C_{20}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.26. Gef. Pt 18.91, 19.01, 19.25.

XXII. β-Naphthylammonium-hexabromoplatineat, $[C_{10}H_7.NH_3]_2PtBr_6$.

Prachtvoll glänzende, rötlichgelbe Krystalle. Tafelig und prismatisch; krystallographisch undefinierbar. Liefert beim Verreiben ein gelbes Pulver, das bei 275° noch fest ist.

$C_{20}H_{20}N_2PtBr_6$. Ber. Pt 20.26. Gef. Pt 20.31.

Diese Untersuchung ist durch eine gütige Spende der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie ermöglicht worden.

Erlangen, im Oktober 1910.

498. A. Gutbier: Über Chlorosalze des Osmiums.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 10. November 1910.)

Von Hexachloro-osmeaten organischer Ammoniumverbindungen sind bisher nur die des Methyl- und Äthylammoniums von L. Wintrebert[1]) durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Methyl- bezw. Äthylammonium-osmyloxalat dargestellt worden.

Im Anschluß an die im vorigen Jahre mitgeteilte Arbeit[2]) habe ich das Studium dieser Verbindungen aufgenommen und durch Hrn. K. Maisch zunächst die Hexachloroosmeate aliphatischer Ammoniumverbindungen systematisch untersuchen lassen.

Chemisch reines, von der Firma W. C. Heraeus in Hanau besonders dargestelltes Osmium wurde in Natrium-hexachloroosmeat[3]) übergeführt. Aus diesem[4]) gewann man durch Umsetzung mit den

[1]) Ann. chim. phys. [7] 28, 122 [1903].

[2]) Diese Berichte 42, 4239 [1909]. [3]) Diese Berichte 42, 4240 [1909].

[4]) Methyl- und Diäthylammonium-hexachloroosmeat auch aus einem rohen, viel $Na_2OsCl_6,2H_2O$ enthaltenden Präparate des Ammoniumsalzes.

aliphatischen Ammoniumchloriden, die aus den von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Basen frisch dargestellt wurden, die entsprechenden Chlorosalze.

Alle diese Anlagerungsverbindungen sind viel schwerer löslich, als das zu ihrer Bereitung dienende Natriumsalz, und scheiden sich in Gestalt prächtig krystallisierender, gelbroter bis rotbrauner Niederschläge meist augenblicklich oder doch nach kurzer Zeit aus. Sie lassen sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure ohne Schwierigkeit reinigen[1]).

Schon die beim schnellen Abkühlen der salzsauren Lösungen erhaltenen reinen Produkte sind größtenteils ausgezeichnet krystallisiert. Ganz hervorragend schöne Krystallisationen werden beim langsamen Erkalten dieser Flüssigkeiten oder beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlaugen gewonnen. Die Hexachloroosmeate besitzen ein weitaus größeres Krystallisationsvermögen, als die entsprechenden Hexachlorosalze des Platins, Palladiums, Iridiums und Rutheniums.

Hr. Professor Dr. H. Lenk hatte, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke, die Güte, diese Präparate krystallographisch zu untersuchen und uns die im experimentellen Teile gebrachten Angaben zur Verfügung zu stellen. Messungen einiger besonders gut ausgebildeter Krystalle werden demnächst ausgeführt werden.

Die Chlorosalze sind wasserfrei und an der Luft beständig; sie wurden daher lufttrocken analysiert.

Die Verbindungen lösen sich schon in kaltem Wasser, doch unterliegen die rein wäßrigen Lösungen, wie die der Alkalisalze[2]), sehr bald weitgehender Zersetzung. Sie lösen sich gut in verdünnter Salzsäure zu recht beständigen Flüssigkeiten und werden größtenteils auch von Alkohol aufgenommen.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von K. Maisch.)

Zur Analyse wurden die Präparate in tarierte Porzellanschiffchen eingewogen und in einer Verbrennungsröhre sehr sorgfältig durch heißen Wasserstoff zersetzt. Man muß bei dieser Operation, besonders zu Beginn, mit außerordentlich großer Vorsicht verfahren, da die Substanzen in dem heißen Gasstrome leicht schmelzen und unfehlbar verspritzen, wenn man die Flamme dem Schiffchen zu früh nähert. Ist der Prozeß richtig geleitet worden, so

[1]) Im Folgenden werden nur die umkrystallisierten Präparate berücksichtigt. Betreffs aller Einzelheiten der Untersuchung verweise ich auf die Dissertation meines Mitarbeiters. (K. Maisch, Druckerei von E. Th. Jacob, Erlangen 1909.)

[2]) Diese Berichte 42, 4240 [1909].

bleibt blättchenförmiges, prachtvoll glänzendes Metall zurück, das man zur Entfernung des Kohlenstoffs im lebhaften Wasserstoffstrom kräftig und direkt erhitzt und schließlich unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd [1]) der Abkühlung überläßt. Der ganze Prozeß wurde bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

I. Methylammonium-hexachloroosmeat, $[CH_3.NH_3]_2OsCl_6$.

Bildet rotbraune, durchscheinende Krystalle mit mattem Glasglanze und rauhen Oberflächen. Ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser und in verdünnter Salzsäure; schwer löslich in Alkohol.

Die Krystalle erscheinen zunächst einem nach der c-Achse tafelförmig ausgebildeten, regulären Oktaeder mit untergeordneten, oft unvollkommenen Würfelflächen täuschend ähnlich, erweisen sich aber als anisotrop. Sie sind bereits von Dufet [2]) gemessen worden.

$C_2H_{12}N_2OsCl_6$	Ber. Os 40.81,	N 5.99.
	Gef. » 40.50, 41.07, 40.98,	» 6.29.

II. Dimethylammonium-hexachloroosmeat, $[(CH_3)_2NH_2]_2OsCl_6$.

Bei schnellem Abkühlen der salzsauren Lösung wird nur ein regelloses, verfilztes Haufwerk von orangeroten, krystallinischen Nadeln erhalten. Beim langsam erfolgenden Verdunsten scheiden sich sehr gut ausgebildete, gelbrote Krystalle aus. Leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure; schwer löslich in Alkohol.

Glasglänzende und durchscheinende rhombische Prismen (∞P, $\bar{P}\infty$), die lebhaften Pleochroismus besitzen. c = $\mathfrak{c}$. Achsenfarben: $\mathfrak{c}$ = gelbrot; $\mathfrak{a}$ = schwefelgelb $\mathfrak{a}$ = $\mathfrak{b}$. Achsenebene: $\infty\bar{P}\infty$.

$C_4H_{16}N_2OsCl_6$. Ber. Os 38.50. Gef. Os 38.20.

III. Trimethylammonium-hexachloroosmeat, $[(CH_3)_3NH]_2OsCl_6$.

Erst nach mehrwöchentlichem Stehen scheiden sich große, hellgelbrote Krystalle aus. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; schwer löslich in Alkohol.

Die Krystalle sind regulär und scheinen eine Kombination von Oktaeder mit Würfelflächen zu sein; allerdings sind alle nach einer Oktaederfläche plattig verzerrt. Sie sind durchsichtig bis durchscheinend und zeigen feuchten Glasglanz und stark hervortretenden zonaren Bau.

$C_6H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os 36.44. Gef. Os 36.46.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 79, 235 und 457 [1909].

[2]) Bull. Soc. Franc. Min. 26, 48 [1903]. S. a. P. Groth, Chem. Krystallogr. I, 470 und 492.

IV. Äthylammonium-hexachloroosmeat, $[C_2H_5.NH_3]_2OsCl_6$.

Scharlachrote, diamantglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; schwer löslich in Alkohol.

Achsenfarben: c = hellrosa; b = dunkelrot. Negative Doppelbrechung. Die Krystalle sind von Dufet[1]) bereits gemessen worden.

$C_4H_{16}N_2OsCl_6$. Ber. Os 38.50. Gef. Os 38.55, 38.64.

V. Diäthylammonium-hexachloroosmeat, $[(C_2H_5)_2NH_2]_2OsCl_6$.

Die salzsaure Lösung liefert beim schnellen Abkühlen ein regelloses Haufwerk von citronen- bis orangegelben, kleinen, faserigen Kryställchen, beim langsamen Eindunsten schöne, große, gelbrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; in Alkohol leichter löslich als die bisher beschriebenen Verbindungen.

Monoklin. Sie zeigen zum Teil abgerundete Kanten und vertiefte Flächen, sind in dünnen Schichten gelb, in dickeren Schichten rot durchscheinend und besitzen lebhaften Glasglanz.

$C_8H_{24}N_2OsCl_6$. Ber. Os 34.59. Gef. Os 34.64, 33.90.

VI. Triäthylammonium-hexachloroosmeat, $[(C_2H_5)_3NH]_2OsCl_6$.

Bei schnellem Erkalten orangerote bis goldgelbe, kleine Nadeln; bei langsamem Abkühlen große, rotgelbe, prächtig ausgebildete Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; löslich in heißem Alkohol.

Monoklin. Häufig ist die Kombination $\infty P \infty$, ∞P, $-P$, mPn zu beobachten Der Achsenaustritt erfolgt auf der Fläche $\infty P \infty$. Die Krystalle sind carminrot durchscheinend und zeigen lebhaften Glasglanz, starke Dispersion und zonaren Aufbau.

$C_{12}H_{32}N_2OsCl_6$. Ber. Os 31.40. Gef. Os 31.73.

VII. *n*-Propylammonium-hexachloroosmeat, $[C_3H_7.NH_3]_2OsCl_6$.

Sehr große, dunkelbraunrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; beträchtlich löslich in Alkohol.

Monoklin. Sie besitzen durch Wachstumserscheinungen hervorgerufene rauhe Flächen, scheinen braunrot durch und zeigen schwachen Glasglanz.

$C_6H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os 36.44. Gef. Os 36.04.

VIII. *i*-Propylammonium-hexachloroosmeat, $[C_3H_7.NH_3]_2OsCl_6$.

Durch schnelles Abkühlen der salzsauren Flüssigkeit werden rote, schimmernde Blättchen, bei langsamem Eindunsten lange, braunrote,

[1]) l. c. S. a. P. Groth, l. c., 494.

seidenglänzende, äußerst flache Krystalle erhalten. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

Prismen von rhombischem oder monoklinem Habitus, die durchsichtig bis durchscheinend sind und starken Pleochroismus zeigen. Längsachse = c. In der Richtung der Längsachse ist Parallelstreifung zu beobachten.

$C_6H_{20}N_2OsCl_6$. Ber. Os 36.44. Gef. Os 36.36.

IX. Dipropylammonium-hexachloroosmeat,
$[(C_3H_7)_2NH_2]_2OsCl_6$.

Die salzsaure Lösung scheidet bei schnellem Abkühlen gelbe, durchscheinende, matt glasglänzende Fasern, bei langsamem Erkalten deutlich ausgebildete, rotgelbe Krystalle ab. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

Monokline Prismen. Sie zeigen im Polarisationsmikroskop unter gekreuzten Nicols schiefe Auslöschung.

$C_{12}H_{32}N_2OsCl_6$. Ber. Os 31.40. Gef. Os 31.09.

X. *n*-Butylammonium-hexachloroosmeat,
$[C_4H_9.NH_3]_2OsCl_6$.

Wunderschöne, im auffallenden Lichte charakteristisch braunrote, im durchfallenden Lichte prächtig carminrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

Monoklin. In blättriger Ausbildung und meist zu Krystallskeletten vereinigt. Sie besitzen einen eigentümlichen, feuchten Glasglanz.

$C_8H_{24}N_2OsCl_6$. Ber. Os 34.59. Gef. Os 34.48

XI. *i*-Butylammonium-hexachloroosmeat,
$[C_4H_9.NH_3]_2OsCl_6$.

Prächtige, dunkelbraunrote, durchscheinende Krystalle. Leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol.

Sie zeigen teils prismatische, teils tafelige Ausbildung, besitzen zonaren Bau und glas-, fast diamantartigen Glanz und sind rhombisch oder monoklin.

$C_8H_{24}N_2OsCl_6$. Ber. Os 34.59. Gef. Os 34.34, 33.96.

XII. Äthylendiammonium-hexachloroosmeat,
$[C_2H_4:N_2H_6]OsCl_6$.

Dunkelbraunrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; nahezu unlöslich in Alkohol.

Monokline, fast undurchsichtige, hier und da noch kantendurchscheinende Hohlprismen, die lebhaften Glasglanz besitzen.

$C_2H_{10}N_2OsCl_6$. Ber. Os 40.99. Gef. Os 40.96.

XIII. Propylendiammonium-hexachloroosmeat, $[C_3H_6:N_2H_6]OsCl_6$.

Haufwerk von dunkelbraunroten, undurchsichtigen Krystallen. In Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich; in Alkohol fast unlöslich.

Monoklin; matt glasglänzend. Einige Blättchen zeigten sehr deutliche Achsenbilder.

$C_3H_{12}N_2OsCl_6$. Ber. Os 39.79. Gef. Os 40.14.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung, deren Fortsetzung nach verschiedenen Richtungen in Angriff genommen und teilweise schon fast beendigt ist, standen, wie auch hier mit aufrichtigem Danke erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

Erlangen, im Oktober 1910.

499. Wilhelm Steinkopf und Alexander Supan: Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. VIII. Mitteilung[1]). Über α-Nitro-propionsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingeg. am 7. Nov. 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Die Frage nach der Existenzmöglichkeit von α-Nitro-carbonsäuren ist im Prinzip durch die vor etwa einem Jahre erfolgte Darstellung der Nitro-essigsäure durch den einen von uns[2]) im bejahenden Sinne gelöst worden. Von Interesse war es, weitere Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen, und da bot sich als erstes Problem die Darstellung der α-Nitro-propionsäure, deren Gewinnung aus mehreren Gründen besonders lohnend erschien: zunächst weil in ihr im Gegensatz zur Nitro-essigsäure eine sekundäre Nitrogruppe vorlag, sodann, weil sich Vergleiche zwischen ihr und der schon bekannten β-Nitro-propionsäure ziehen ließen, und schließlich, weil sie die erste α-Nitro-carbonsäure mit asymmetrischem Kohlenstoffatom vorstellte, von der wir hofften, sie in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen zu können, um dann vergleichende optische Untersuchungen zwischen ihr und der entsprechenden Aminosäure, dem Alanin, anstellen zu können. Wir wollen vorgreifend

[1]) VII. Mitteilung siehe Journ. f. prakt. Chem. [2] **81**, 97 [1910].

[2]) Steinkopf, diese Berichte **42**, 3925 [1909]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **81**, 119 [1910].

bemerken, daß uns die Trennung der *i*-α-Nitro-propionsäure in die *d*- und *l*-Form bisher nicht gelungen ist.

Vor fast 70 Jahren hatte Chancel[1]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Butyron eine ölige Säure erhalten, die er zuerst als Nitro-buttersäure ansprach, der er aber wenige Jahre darauf in Gemeinschaft mit Laurent[2]) auf Grund neuer Analysen die Formel einer α-Nitro-propionsäure gab. 25 Jahre später bestätigten E. Schmidt[3]) und Kurtz[4]) die von Chancel erhaltenen Analysenwerte, letzterer äußerte jedoch schon einige Bedenken hinsichtlich der Chancelschen Auffassung des Körpers als Nitro-propionsäure. In einer weiteren Untersuchung brachte dann Chancel[5]) den Beweis, daß das Einwirkungsprodukt von Salpetersäure auf Butyron gar nicht die empirische Zusammensetzung einer Nitro-propionsäure, sondern eines Dinitropropans besitzt.

Als Ausgangsprodukt für die α-Nitro-propionsäure kam zunächst der schon bekannte α-Nitro-propionsäureester in Betracht, der durch partielle Verseifung des Nitro-isobernsteinsäureesters dargestellt wird. Letzterer wird durch Methylierung von Nitromalonester gewonnen, und zwar entweder nach der Methode von Ulpiani[6]) aus dem Ammoniumsalz mit Jodmethyl in wäßrig-alkoholischer Lösung, oder nach Purdie[7]) und Lander[8]) durch Einwirkung von Silberoxyd und Jodmethyl auf den freien Ester.

Wir haben nach der ersten Methode nur sehr kleine Mengen des Esters gewinnen konnen, der zudem nicht ganz rein war. Aber auch nach der zweiten Methode sind die Ausbeuten nicht hervorragend, da dabei stets in größerer Menge Isonitroso-malonsäureester[9]) entsteht. Im Gegensatz zu Salway[9]), der den Siedepunkt des Nitro-isobernsteinsäureesters zu 108° (13 mm) angibt, und zu Ley und Hantzsch[9]), die ihn zu 126—127° (10 mm) angeben, haben wir stets einen Siedepunkt von 121—122° (11 mm) beobachtet. Um größere Mengen Ni-

[1]) Chancel, Compt. rend. **18**, 1023 [1844]; **21**, 908 [1845] Ann. chim. phys. [3] **12**, 146 [1844].

[2]) Chancel und Laurent, Compt. rend. **25**, 883 [1847].

[3]) E Schmidt, diese Berichte **5**, 600 [1872].

[4]) Kurtz, Ann. d. Chem. **161**, 205 [1872].

[5]) Chancel, Compt. rend **86**, 1405 [1878].

[6]) Ulpiani, Atti R. Accad. **12**, 1439 [1903].

[7]) Purdie, Journ. Chem. Soc. **75**, 157 [1899]

[8]) Lander, Journ. Chem. Soc. **76**, 729 [1900].

[9]) Siehe dazu auch Ley und Hantzsch, diese Berichte **39**, 3155 [1906] und Salway, Über farbige Salze aus farblosen Nitrokörpern. Diss., Leipzig 1906, S. 66.

tro-isobernsteinsäureester darzustellen, haben wir uns einer neuen Methode bedient, nämlich der direkten Nitrierung des käuflichen Isobernsteinsäureesters. Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure erhielten wir nur wenig von dem gewünschten Produkt; dagegen wurde in der Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid[1]) ein Mittel gefunden, das uns nach mehrfachem Variieren der Versuchsbedingungen den Nitro-isobernsteinsäureester in recht guter Ausbeute gewinnen ließ. Auch der so gewonnene Ester zeigte einen Siedepunkt von 121—122° (11 mm).

Die Verseifung des Nitro-isobernsteinsäureesters zum α-Nitro-propionsäureester, die Ulpiani[2]) mit Natriumalkoholat, Hantzsch[3]) mit Natriumcarbonat durchführte, haben wir insofern vereinfacht, als wir beobachteten, daß eine Lösung von Nitro-isobernsteinsäureester in alkoholischem Ammoniak schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit einen Niederschlag ausscheidet, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureesters zeigte. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure konnte daraus der freie Ester vom Sdp. 80.5° (10.5 mm) erhalten werden.

Die Leichtigkeit, mit der Nitro-isobernsteinsäureester von Ammoniak angegriffen wird, ist auffallend. Denn nach den Untersuchungen von F. Ratz[4]) ist der Nitro-malonsäureester gegen wäßriges und alkoholisches Ammoniak sehr resistent, während der Malonsäureester selbst schon mit wäßrigem Ammoniak sehr leicht reagiert. Es liegt darin eine Analogie mit den alkylierten Malonsäureestern, die nach Ratz ebenfalls gegen Ammoniak beständiger sind als der Malonester selbst, so zwar, daß ihre Resistenz mit dem Gewichte der Alkylgruppen steigt. Die Beständigkeit des Nitro-malonsäureesters schreibt Ratz einer schützenden Wirkung der durch Ammoniak abgesättigten Isonitrogruppe auf die Carboxäthylgruppe zu.

Im Falle des Nitro-isobernsteinsäureesters, in dem beide Vorbedingungen zur Widerstandsfähigkeit gegeben sind, nämlich Alkyl- und Nitrogruppe, findet sich nun merkwürdigerweise eine so große Reaktionsfähigkeit gegen Ammoniak. Von einer schützenden Wirkung der Isonitrogruppe kann also beim Nitro-malonsäureester kaum die

---

[1]) Analog der Darstellung von Nitroessigester aus Acetessigester nach Bouveault und Wahl, Bull. Soc. Chim. [3] **31**. 847 [1904]. Übrigens wurde schon von Franchimont und Klobbie (Rec. trav. chim. 8, 283) durch Nitrieren von Isobernsteinsäuremethylester mit Salpetersäure ein unreiner Nitro-isobernsteinsäuremethylester erhalten.

[2]) Ulpiani, loc. cit. [3]) Ley und Hantzsch, loc. cit.

[4]) Ratz, Monatsh. f. Chem. **25**, 703 [1904].

Rede sein, es sei denn, daß man der sekundären Nitrogruppe eine wesentlich andere Wirkungsweise als der primären zusprechen will. Es bewahrheitet sich auch in diesem Falle das, was der eine von uns schon früher ausgesprochen hat[1]), nämlich daß sich allgemeine Regeln über die Wirkungsweise negativer Substituenten zurzeit noch nicht aufstellen lassen.

Durch Erhitzen des Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureesters mit alkoholischem Ammoniak haben wir das Ammoniumsalz des bisher unbekannten α-Nitro-propionamids gewinnen können. Das freie Amid ließ sich durch Ansäuern der wäßrigen Lösung und darauffolgendes Ausäthern nicht erhalten; dagegen konnte aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat ein schwer lösliches Bleisalz gefällt werden, das beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Suspension das freie Amid in analysenreinem Zustande lieferte[2]). Es zeigt einen Schmelzpunkt von 68—69°, also einen tieferen als Nitro-acetamid (106°), analog den Schmelzpunkten der entsprechenden nicht nitrierten Amide[3]). Von dem von Ratz[4]) durch Methylieren von Nitro-acetamid-silber erhaltenen isomeren Produkte ist das α-Nitro-propionamid durchaus verschieden.

Durch Behandeln des Ammonium-*aci*-nitro-propionamids mit Chlor resp. Brom in wäßriger Lösung konnten α-Nitro-α-chlor- resp. α-Nitro-α-brom-propionamid in Form schöner, glänzender Blättchen erhalten werden.

Bei der Überführung des Nitro-malonsäureesters in Nitro-acetamid durch Ammoniak[5]), bei der ein Zwischenprodukt nicht faßbar war, konnte nach Ratz die Reaktion in zweifacher Weise verlaufen: Entweder es trat zuerst Amidierung beider Carboxäthylgruppen unter Zwischenbildung von Nitro-malonamid ein, das sich dann durch weitere Einwirkung von Ammoniak zersetzte in Nitro-acetamid und Harnstoff:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \dot{C}H.NO_2 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CO.NH_2 \\ \dot{C}H.NO_2 \\ \dot{C}O.NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} \begin{matrix} CH_2.NO_2 \\ \dot{C}O.NH_2 \end{matrix} + CO(NH_2)_2$$

---

[1]) Steinkopf, Journ. f. prakt. Chem. [2] **81**, 149 [1910].

[2]) Auf demselben Wege gelang es uns, freies Phenyl-nitro-acetonitril in analysenreinem Zustande (vergl. diese Berichte **35**, 1755 [1902]) darzustellen; wir werden darüber erst nach Abschluß unserer Untersuchungen, die übrigens das Arbeitsgebiet des Hrn. W. Wislicenus in keiner Weise berühren, berichten.

[3]) Propionamid, Schmp. = 79°; Acetamid, Schmp. = 82°.

[4]) Ratz, Monatsh. f. Chem. **25**, 730 [1904]; **26**, 1520 [1905].

[5]) Ratz, Monatsh. f. Chem. **25**, 705 [1904].

oder es erfolgte zuerst Zersetzung in Nitro-essigester und Urethan und erst darauf Amidierung der übrigbleibenden Carboxäthylgruppe:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \dot{C}H.NO_2 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ \dot{C}O \\ \dot{O}C_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_2.NO_2 \\ \dot{C}O.NH_2 \end{array} .$$

Durch den Nachweis mitgebildeten Urethans vermochte Ratz den zweiten Reaktionsverlauf sicherzustellen.

Bei unserer Umwandlung des Nitro-isobernsteinsäureesters in Nitro-propionamid, die in zwei Phasen erfolgt, ließ sich der als Zwischenprodukt gebildete Nitro-propionsäureester leicht isolieren, so daß dadurch ein Analogiebeweis für die Richtigkeit der Ratzschen Auffassung gegeben ist:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; COOC_2H_5 \\ CH_3.\dot{C}.NO_2 \\ \quad\;\; \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_3.CH.NO_2 \\ \quad\;\; \dot{C}OOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{l} CH_3.CH.NO_2 \\ \quad\;\; \dot{C}O.NH_2 \end{array} .$$

Versuche, das Nitro-propionamid mit starker, wäßriger Kalilauge zum Kaliumsalz der Nitro-propionsäure zu verseifen, wie es dem einen von uns analog mit Nitro-acetamid geglückt war, mißlangen; auch alkoholisches Kali führte zu keinem befriedigenden Ziele. Dagegen konnte beim Verseifen des Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureesters mit 20-prozentigem alkoholischem Kali ein Salz erhalten werden, das sich nicht reinigen ließ, und dessen Analysenwerte infolgedessen nicht recht für die Formel eines nitro-propionsauren Kaliums stimmten, dessen Eigenschaften aber — es spaltete beim Ansäuern leicht Kohlendioxyd ab und zeigte dann die Nitrolsäure-Reaktion auf primäre Nitrokörper — es sehr wahrscheinlich als ein verunreinigtes α-nitropropionsaures Kalium erscheinen ließen. Beim Ersatz des Kalis durch 7—8-prozentige alkoholische Natronlauge wurde jedoch ein Produkt erhalten, das dadurch, daß es in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung mit Alkohol fraktioniert gefällt wurde, soweit gereinigt werden konnte, daß seine Analyse fast genau den von einem neutralen α-nitropropionsauren Natrium geforderten Werten entsprach. Die Verhältnisse liegen also hier gerade umgekehrt wie bei der Nitro-essigsäure, deren Kaliumsalz leicht rein erhalten wird, während das Natriumsalz in reinem Zustande schwer zugänglich ist[1]).

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Suspension des Kaliumsalzes analog der Darstellung der freien Nitro-essigsäure konnte die freie Nitro-propionsäure nicht gewonnen werden.

[1]) Steinkopf, diese Berichte **42**, 3927 [1909].

Es resultierte nach dem Abdunsten des Äthers eine schmierige, braune Masse, aus der selbst nach tagelangem Evakuieren nur eine sehr geringe Menge zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Anscheinend wirkte Chlorwasserstoff auf die Säure ein, während dies bei der Nitro-essigsäure nicht oder wenigstens nur sehr langsam der Fall ist. Auch das aus der wäßrigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes mit Bleiacetat resp. Silbernitrat erhaltene Blei- bezw. Silbersalz ließ sich auf diesem Wege nicht in die Säure überführen. Dagegen wurde das gewünschte Ziel auf folgendem Wege erreicht: Das Silbersalz wurde in wenig Wasser suspendiert und mit der berechneten Menge *n*-Salzsäure (2 Mol.) unter guter Kühlung versetzt. Es wurde schnell ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum blieb ein weißer, krystalliner Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 61—61.5° anschoß, und dessen Analyse mit den für Nitro-propionsäure berechneten Werten übereinstimmte. Selbst aus dem Natriumsalz konnte auf diese Weise die freie Säure, sogar in etwas besserer Ausbeute, erhalten werden [1]).

Der Konstitutionsbeweis sollte analog wie bei der Nitroessigsäure durch Kohlendioxyd-Abspaltung und Überführung in Nitroäthan erbracht werden. Indessen scheiterte er an der Leichtigkeit. mit der bekanntlich das hierbei wohl zuerst entstehende *aci*-Nitroäthan sich in Acetaldehyd und Stickoxydul spaltet; wir erhielten nur eine ganz geringe Menge eines Öles, das vielleicht Nitro-äthan war, neben einem farblosen Gase; Geruch nach Acetaldehyd war deutlich wahrzunehmen. Dagegen wurde durch Zufügen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes zu einer Phenyl-diazoniumsulfatlösung unter Kohlendioxydentwicklung ein Körper erhalten, der sich als identisch mit dem aus Nitro-äthan und Phenyl-diazoniumsalzen erhältlichen Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon [2]) erwies; dadurch dürfte der eindeutige Beweis dafür geliefert sein, daß der Körper in der Tat die gesuchte α-Nitro-propionsäure ist.

---

[1]) Unter den entsprechenden Vorsichtsmaßregeln gelang es übrigens auch, durch Ansäuern einer wäßrigen Lösung von nitroessigsaurem Kalium zur freien Nitroessigsäure zu kommen, wodurch das umständliche Arbeiten mit Äther und trockenem Chlorwasserstoff vermieden wird. α-Nitrocarbonsäuren sind also gegen Wasser durchaus nicht so empfindlich, wie man früher annahm.

[2]) V. Meyer und Ambühl, diese Berichte **8**, 751, 1073 [1875]; Bamberger, diese Berichte **27**, 156 [1894].

Die α-Nitro-propionsäure teilt mit der Nitro-essigsäure die Hygroskopicität und die leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe. Ein Unterschied der Wirkung der primären und sekundären Nitrogruppe auf die Carboxylgruppe liegt demnach nicht vor. Ob die tertiäre Nitrogruppe sich in dieser Beziehung anders verhält, wollen wir an der α-Nitro-isobuttersäure prüfen, mit deren Darstellung wir zur Zeit beschäftigt sind.

Die α-Nitro-propionsäure schmilzt bei 61—61.5°, die entsprechende von Lenkowitsch[1]) dargestellte β-Säure bei 66—67°. Demnach erhöht die Nitrogruppe in α-Stellung den Schmelzpunkt einer Säure weniger als in β-Stellung, eine Erscheinung, die in Analogie mit dem Verhalten der entsprechenden halogenierten Säuren[2]) zu stellen ist.

Experimentelles.

Nitro-isobernsteinsäureester, $CH_3.C(NO_2)(COOC_2H_5)_2$.

Zu einer auf 40—50° erwärmten Mischung von 100 g rauchender Salpetersäure und 80 g Essigsäureanhydrid wurden langsam 50 g Isobernsteinsäureester, dessen Reinheit durch die Analyse bewiesen war (ber. C 55.14, H 8.10; gef. C 55.34, H 8.18), zutropfen gelassen. Zu Beginn muß die Reaktion durch Erwärmen nicht über 50° unterstützt werden; bald aber entwickelt sich Wärme, und man hat dann durch Kühlung die Temperatur auf 40—50° zu halten, bis aller Isobernsteinsäureester zugeflossen ist. Man läßt hierauf so lange unter event. Kühlung stehen, bis die Temperatur nicht mehr freiwillig über 50° steigt, gießt das Gemisch in etwa 2 Liter kaltes Wasser, läßt zur Zersetzung etwa noch vorhandenen Essigsäureanhydrids einige Zeit stehen und sammelt dann das am Boden befindliche grünliche Öl mit Äther. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit schwach ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl wird im luftverdünnten Raume in zwei Fraktionen zerlegt und zwar bis 110° (11 mm) und von 110—125° (11 mm). Letztere liefert bei nochmaligem Fraktionieren den reinen Ester vom Sdp. 121—122° (11 mm). Ausbeute 27—30 g. Durch nochmaliges Nitrieren der Vorläufe beider Vakuumdestillationen kann man die Ausbeute wesentlich steigern.

[1]) Lenkowitsch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 20, 159 [1879].

[2]) Z. B. schmilzt α-Brompropionsäure bei 24.5°, β-Brompropionsäure bei 61.5°.

0.1430 g Sbst.: 0.2265 g CO_2, 0.0763 g H_2O. — 0.1797 g Sbst.: 0.2647 g CO_2, 0.0977 g H_2O. — 0.2311 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 747 mm).

$C_8H_{13}O_6N$. Ber. C 43.84, H 5.97, N 6.39.
Gef. » 43.20, 43.20, » 5.93, 6.04, » 7.20.

α-Nitro-propionsäureester, $CH_3.CH(NO_2).(COOC_2H_5)$.

Ammoniumsalz: 10 g Nitro-isobernsteinsäureester wurden in 50 g konzentriertem alkoholischen Ammoniak gelöst. Nach kurzem Stehen beginnt das Ammoniumsalz des Nitro-propionsäureesters sich als voluminöser Niederschlag abzuscheiden. Wenn nichts mehr ausfällt, wird filtriert, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 119° unter Zersetzung.

Der freie Ester wird aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure als schweres Öl in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers im Vakuum rektifiziert. Sdp. 80.5° (10.5 mm).

0.1705 g Sbst.: 14 ccm N (17°, 760 mm).

$C_5H_9O_4N$. Ber. N 9.54. Gef. N 9.62.

α-Nitro-propionsäureamid, $CH_3.CH(NO_2).(CONH_2)$.

Ammoniumsalz: 4 g Nitro-propionsäureester wurden mit etwa 40 ccm konzentriertem alkoholischen Ammoniak 2 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Aus der nach dem Erhitzen klaren Lösung wurde durch viel Äther das Ammoniumsalz des Amids gefällt. Durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Äther wurde es gereinigt. Schmp. 127—128°.

0.1030 g Sbst.: 27.7 ccm N (18°, 769 mm).

$C_3H_9O_3N_3$. Ber. N 31.11. Gef. N 31.45.

Das freie Amid: Aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes wurde durch Bleiacetat das Bleisalz des Amids gefällt, wobei die Fällung durch Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstabe begünstigt wird. Nach völligem Trocknen im Exsiccator wurde es fein gepulvert in trockenem Äther suspendiert. In die ätherische Lösung wurde unter Eiskühlung über Phosphorpentoxyd getrockneter Schwefelwasserstoff event. unter Rühren bis zur Sättigung eingeleitet, dann filtriert und die ätherische Lösung im Vakuum eingedunstet. Das auf dem Filter verbleibende Schwefelblei wurde noch so oft in gleicher Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt, als der Äther beim Verdunsten einen festen Rückstand hinterließ. Das resultierende Amid ist weiß und analysenrein. Schmp. 68—69°, der nach dem Umkry-

stallisieren des Amids aus Chloroform oder Äther, wobei es in feinen, weißen Nadeln erhalten wurde, sich nicht änderte.

0.1401 g Sbst.: 0.1578 g CO_2, 0.0689 g H_2O. — 0.1430 g Sbst.: 29.4 ccm N (17°, 753 mm).

$C_3H_6O_3N_2$. Ber. C 30.51, H 5.09, N 23.73.
Gef. » 30.72, » 5.46, » 23.62.

α-Nitro-α-chlor-propionsäureamid, $CH_3.C(Cl)(NO_2).(CO.NH_2)$ fällt beim Einleiten eines Chlorstroms in die eisgekühlte, wäßrige Lösung des Ammonium-*aci*-nitro-propionamids als weißer Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 82° darstellt. In Alkohol, Aceton und heißem Wasser ist das Produkt leicht löslich, in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich.

0.1155 g Sbst.: 0.1103 g AgCl.

$C_3H_5O_3N_2Cl$. Ber Cl 23.28. Gef. Cl 23.62.

α-Nitro-α-brom-propionsäureamid, $CH_3.C(Br)(NO_2).(CO.NH_2)$.

Zur Lösung von 3 g Ammonium-*aci*-nitro-propionamid in wenig Wasser wurden unter Eiskühlung 1.7 g Brom allmählich hinzugefügt; das Brom wird momentan entfärbt, und ein weißer Niederschlag (2.6 g) fällt aus, der, aus heißem Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 89° zeigt. Die Löslichkeit ist die gleiche wie die des Chlorderivats.

0.1148 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

$C_3H_5O_3N_2Br$ Ber. Br 40.61. Gef. Br 40.19.

α-Nitro-propionsäure, $CH_3.CH(NO_2).(COOH)$.

Das neutrale Kaliumsalz: 5 g Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureester wurden mit 50 ccm 20-prozentigem äthylalkoholischem Kali eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler gekocht, heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ein kleiner Teil des Kaliumsalzes krystallisiert aus dem Filtrat in langen Nadeln aus; der größte Teil (etwa 4 g) bleibt auf dem Filter zurück, stark verunreinigt durch Kaliumcarbonat.

Analyse des auskrystallisierten Produkts:

0.1131 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 748 mm). — 0.1289 g Sbst.: 0.1067 g K_2SO_4.

$C_3H_3O_4NK_2$. Ber. N 7.18, K 40.00.
$C_3H_3O_4NK_2 + C_2H_5.OH$. » » 5.81, » 32.37.
Gef. » 5.43, » 35.36.

Der Analyse nach enthält das Kaliumsalz eine Molekel Alkohol gebunden, der im Vakuum sehr schwer fortgeht, eine Analogie zum

Nitromethan, das ja mit Natriumalkoholat ebenfalls ein alkoholhaltiges Natriumsalz liefert.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht, in allen übrigen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Beim Versuch, es aus Alkohol oder alkoholischem Kali umzukrystallisieren, krystallisiert in der Hauptsache durch Zersetzung entstandenes Kaliumcarbonat aus. In der Flamme verpufft es. Bleiacetat und Silbernitrat fällen aus der wäßrigen Lösung weiße, beim Erhitzen stark verpuffende Salze: das Silbersalz schwärzt sich leicht am Licht.

Das neutrale Natriumsalz: 5 g Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureester wurden mit 40 ccm etwa 8-prozentigem alkoholischem Natron 20—25 Minuten am Rückflußkühler gekocht und heiß filtriert. Der Rückstand besteht aus fast reinem Natriumsalz. Er wurde zur Reinigung in sehr wenig Wasser gelöst und mit der 25—30-fachen Menge Alkohol gefällt. Zuerst scheidet sich Natriumcarbonat aus, das sich an den Wänden des Gefäßes festsetzt. Erst nach einiger Zeit krystallisiert das Natriumsalz der Nitropropionsäure in langen Nadeln aus. Das Salz ist in Wasser löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich.

0.1280 g Sbst.: 0.1142 g Na_2SO_4.

$C_3H_3O_4NNa_2$. Ber. Na 28.22. Gef. Na 28.91.

Freie α-Nitro-propionsäure:

a) Aus dem Silbersalz.

Das aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung bei möglichstem Lichtabschluß erhaltene nitro-propionsaure Silber wurde fein gepulvert in wenig Wasser suspendiert und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge *n*-Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf ohne vorheriges Abfiltrieren des entstandenen Chlorsilbers schnell ausgeäthert, filtriert, das ätherische Filtrat mit Phosphorpentoxyd getrocknet und der Äther im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand ist rein weiß und krystallinisch. Ausbeute aus 1.5 g Silbersalz 0.4 g Rohprodukt. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wurde die Säure in Form langer, weißer Nadeln vom Schmp. 61—61.5° (unter Gasentwicklung) erhalten.

0.0827 g Sbst.: 0.0922 g CO_2, 0.0358 g H_2O. — 0.1211 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 757 mm).

$C_3H_5O_4N$. Ber. C 30.26, H 4.20, N 11.77.
Gef. » 30.40, » 4.75, » 11.78.

In Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist die Säure schon in der Kälte leicht löslich; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff löst sie sich in der Kälte wenig, in der Hitze leicht.

b) Aus dem Natriumsalz.

3 g des Natriumsalzes wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit viel Äther überschichtet und das Ganze in eine Kältemischung gestellt. Unter gutem Umschütteln wurde die genau berechnete Menge *n*-Salzsäure zugegeben. Die Weiterbehandlung ist dieselbe wie bei der Darstellung aus dem Silbersalz. Schmp. 61—61.5° unter Gasentwicklung. Ausbeute 1.1 g.

0.2260 g Sbst.: 0.2494 g CO_2, 0.0870 g H_2O.

$C_3H_5O_4N$. Ber. C 30.26, H 4.20.

Gef. » 30.09, » 4.28.

Nitro-acetaldehyd-phenylhydrazon wurde erhalten, als zu einer nicht zu verdünnten, wäßrigen Lösung des α-nitro-propionsauren Natriums so lange von einer Phenyldiazoniumsulfatlösung hinzugesetzt wurde, als noch unter Gasentwicklung ein voluminöser, gelber Niederschlag ausfiel. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schoß das Produkt in goldgelben Blättchen an vom Schmp. 136.5° (in der Literatur angegeben zu 136—137°).

0.1211 g Sbst.: 25 ccm N (18°, 744 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.33.

Freie Nitro-essigsäure.

Eine ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit viel Äther überschichtet; dazu wurde unter tüchtigem Schütteln und Kühlen mit einer Kältemischung nach und nach die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure gegeben. Das Ganze wurde schnell im Scheidetrichter nochmals geschüttelt, die beiden Schichten getrennt, die wäßrige ein zweites Mal ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Phosphorpentoxyd getrocknet und der Äther durch Verdunsten im Vakuum verjagt. Es hinterblieb freie Nitroessigsäure in einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie.

500. Elof Möller: Über die Dimethyl-propenyl-tricarbonsäure. Spaltung dieser Säure sowie einer *s*-Dimethyl-glutarsäure in optisch-aktive Komponenten.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium zu Lund.]
(Eingegangen am 12. November 1910.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. J. M. Lovén wurde die folgende Untersuchung vorgenommen. Durch Umsetzung zwischen Natrium-Methyl-malonsäureester und α-Brom-isobuttersäureester wurde der Triäthylester $(C_2H_5OOC)_2C(CH_3).CH_2.CH(CH_3).COOC_2H_5$ vom Sdp. 156—158° (15 mm) in einer Ausbeute von 62—64 % der Theorie erhalten[1]). Der Ester wurde mit wäßrigem Natron verseift, die Säure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Sie zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei der Titration das theoretische Äquivalentgewicht 68.0.

$C_8H_{12}O_6$. Ber. C 47.04, H 5.93.
Gef » 46.83, 46.95, » 6.19, 6.22.

Feinkrystallinisches, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliches Pulver. Dissoziationskonstante bei 25.0°: $100\,k = 0.220$ ($\mu_\infty = 368$).

Kaliumsalze: $KC_8H_{11}O_6$, kleine, durchsichtige, ziemlich leicht lösliche Prismen. Dasselbe Salz krystallisiert aus einer Lösung von 1 Mol. Säure und 1 Mol. Pottasche; $K_2C_8H_{10}O_6$ ist nicht erhalten worden. Das neutrale Kaliumsalz bildet kleine durchsichtige, deliquescente Krystalle, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $K_3C_8H_9O_6 + H_2O$ ergaben.

Die Säure, die ja ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, wurde durch Überführung in das primäre Strychninsalz gespalten: zuerst krystallisiert das Salz der Rechtssäure in langen, weißen, spitzigen Nadeln, dann das Salz der Linkssäure in langen, durchsichtigen Prismen. Aus den durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigten Salzen wurden die aktiven Säuren durch verdünnte Schwefelsäure freigemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurden nach vollständigem Vertreiben des Äthers je 0.3600 g Säure zu 8.000 ccm in Wasser gelöst. Sie drehten bei 20° im 1-dm-Rohre Natriumlicht $+0°44'$ ($[\alpha]_D^{20} = +16.3°$) und $-0°42'$ ($[\alpha]_D^{20} = -15.6°$). Die *d*-Säure gab bei Erhitzen auf ca. 140° bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung ein Produkt, von welchem 0.2800 g, in Wasser zu 8.000 ccm gelöst, bei 20° im 1-dm-Rohre eine Drehung von $+0°34'$

---

[1]) Vergl. Bischoff und Mintz, diese Berichte **23**, 649 [1890]. Auwers und Thorpe, Ann. d. Chem. **285**, 310 und 315.

($[\alpha]_D^{20}$ = + 16.2°) ergaben. Die *l*-Säure gab unter denselben Verhältnissen ein Produkt, das — 0° 33′ ($[\alpha]_D^{20}$ = — 15.7°) drehte.

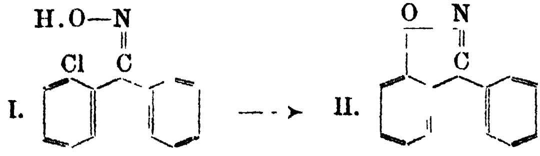
Die inaktive Säure gab schon bei 135° mit merkbarer Geschwindigkeit Kohlensäure ab, schneller bei erhöhter Temperatur. Die bei ca. 140° zersetzte Säure gab ein bei 102° schmelzendes Gemisch von den beiden *s*-Dimethyl-glutarsäuren, die durch Überführung in die sauren Calciumsalze getrennt wurden[1]). Die Dimethyl-glutarsäure, Schmp. 140—141°, ließ sich durch Überführung in das saure Strychninsalz in ihre optisch-aktiven Komponenten spalten: zuerst krystallisiert das Salz der Rechtssäure in schönen durchsichtigen Prismen, dann das Salz der Linkssäure in sehr kleinen, verfilzten Nadeln. Aus den zweimal aus Wasser umkrystallisierten Salzen wurden wie oben die Säuren freigemacht. Je 0.2800 g Säure wurden zu 8.000 ccm in Wasser gelöst. Sie drehten bei 20° im 1-dm-Rohre + 1° 28′ ($[\alpha]_D^{20}$ = + 41.9°) und — 0° 51′ ($[\alpha]_D^{20}$ = — 24.3°). Von den beiden *s*-Dimethyl-glutarsäuren ist also die vom Schmp. 141° als racemische, die vom Schmp. 128° als Meso-Säure zu bezeichnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

501. Martin Freund und Fritz Achenbach: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf einige in Orthostellung substituierte Derivate des Anthrachinons.

[Mitteilung a. d. Chem. Inst. d. Phys. Vereins u. d. Akademie zu Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 17. Oktober 1910.)

Bei einer Untersuchung über die Ursachen der Raumisomerien bei den Oximen monosubstituierter Benzophenone machten V. Meyer und Cathcart[2]) die Beobachtung, daß die Oxime von *o*-Chlor- resp. -Brom- resp. -Jod-benzophenon (I) durch Alkali in einen halogenfreien Körper, das Phenyl-benzisoxazol (II), übergehen.

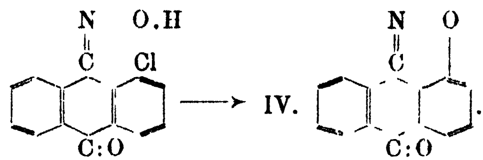


Zu derselben Verbindung gelangten V. Meyer und List[3]), ausgehend vom *o*-Nitro-benzophenon, bei welchem der Ringschluß unter

[1]) Auwers und Thorpe, Ann. d. Chem. **285**, 336.
[2]) Diese Berichte **25**, 1498, 3293 [1892].
[3]) Diese Berichte **26**, 1250 [1893].

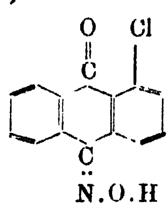
Abspaltung von salpetriger Säure leicht vor sich ging. Im Anschluß an diese Versuche behandelte List[1]) das Oxim des 1.5-Dinitro-anthrachinons mit Alkali; doch erwies sich hier die Nitrogruppe so est haftend, daß ein dem Phenyl-benzisoxazol analoges Produkt nicht erhalten werden konnte. Uns ist es gelungen, derartige Verbindungen zu gewinnen, indem wir das 1-Chlor-anthrachinon und 1.5-Dichlor-anthrachinon der Einwirkung von Hydroxylamin unterwarfen.

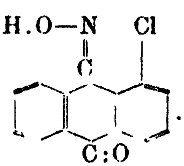
Was zunächst das 1-Chlor-anthrachinon anlangt, so verläuft hier die Reaktion ganz ähnlich wie beim Monochlor-benzophenon. Das Reaktionsprodukt, welches zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Alkali sich löst, ist aber nicht einheitlich, es scheint vielmehr ein Gemisch zweier isomerer Monoxime vorzuliegen. Das eine derselben (III) geht beim Verkochen mit Alkali unter Salzsäure-Abspaltung in eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_7NO_2$ über, für welche wir die nachstehende Formel IV und den Namen Anthron-isoxazol[2]) in Vorschlag bringen:

III.  IV.

Für das zweite isomere Oxim, welches beim Kochen mit Alkali unverändert bleibt, käme die stellunngsisomere Formel (V) in Betracht.

Die beim Studium des 1.5-Dichlor-anthrachinons gemachten Erfahrungen lassen es aber auch möglich erscheinen, daß hier räumliche Isomerie vorliegt und demnach das alkalibeständige Oxim die Transformel (VI) besitzt.

V. 

VI. 

---

[1]) Diese Berichte **26**, 2457 [1893].

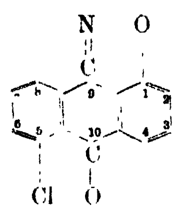
[2]) Das Anthron-isoxazol und sein später zu erwähnendes Chlorderivat liefern, mit Anilin und Kupferpulver gekocht, gut krystallisierende Derivate, deren Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Näheres darüber vergleiche Studium der Einwirkung von Anilin, Ammoniak und Hydroxylamin auf einige Derivate des Anthrachinons. Inaug.-Diss. von Fritz Achenbach, Gießen 1910, S. 54 und 55.

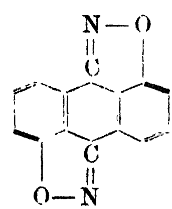
Die Einwirkung von Hydroxylamin auf 1.5-Dichlor-anthrachinon verläuft viel komplizierter als beim 1-Chlor-anthrachinon.

Es entsteht dabei ein Gemisch von Oximen, deren alkalische Lösung beim Verkochen zum Teil in alkaliunlösliche Produkte (A) übergeht, während ein anderer Teil auch bei fortgesetztem Kochen alkalilöslich bleibt und durch Säuren wieder ausgefällt werden kann (Produkt B).

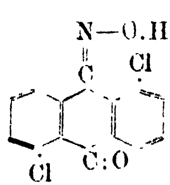
Aus dem Produkt A ließen sich zwei Körper isolieren, ein chlorhaltiger von der Zusammensetzung $C_{14}H_6O_2NCl$ und ein halogenfreier von der Formel $C_{14}H_6O_2N_2$.

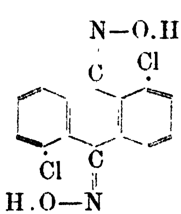
Über die Konstitution dieser beiden in Alkali unlöslichen Körper kann nach ihren Formeln und Eigenschaften kaum ein Zweifel sein, und man wird mit Sicherheit ihnen die Formeln VII resp. VIII zuschreiben können. Der erste wäre als »5-Chlor-10-anthron-1.9-isoxazol« zu bezeichnen. Für den zweiten bringen wir den Namen »Anthra-di-isoxazol« in Vorschlag. Den nicht isolierten Oximen,

VII. 

VIII. 

aus welchen sie sich durch Salzsäure-Abspaltung gebildet haben, kann man dementsprechend die Formeln IX und X geben.

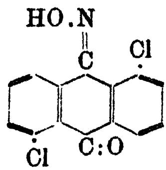
IX. 

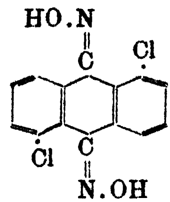
X. 

Aus dem Produkt B konnten zwei Oxime isoliert werden, von denen das eine die Zusammensetzung $C_{14}H_7O_2NCl_2$ und das andere die empirische Formel $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$ besitzt.

Das erstere ist seiner Formel nach ein Monoxim, das zweite ein Dioxim des 1.5-Dichlor-anthrachinons. Da dieselben selbst bei tagelangem Kochen ihrer alkalischen Lösungen sich nicht veränderten, so bleibt für dieses Verhalten keine andere Erklärung übrig,

als daß hier die raumisomeren Transformen der Oxime des 1.5-Dichlor-anthrachinons (XI und XII) vorliegen, die zur Ringbildung nicht befähigt sind.

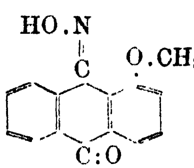
XI. 

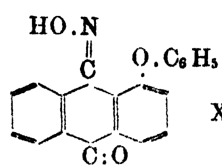
XII. 

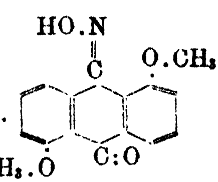
Von Interesse ist es, daß, während das Anthrachinon nur schwer ein Monoxim zu bilden vermag, die Anwesenheit von Halogen in Orthostellung die Reaktion wesentlich erleichtert und sogar die Bildung von Dioximen ermöglicht. Es liegt also hier ein Fall von Reaktionserleichterung durch Vorhandensein von Orthosubstituenten vor.

Im Anschluß an die Prüfung der *o*-Halogen-anthrachinone wurden noch einige andere *o*-substituierte Anthrachinone in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin untersucht.

Erythro-oxyanthrachinon lieferte kein Oxim. Die Aryl- und Alphyläther der *o*-Oxy-anthrachinone reagierten dagegen unter Bildung von Monoximen, wenn auch mit schlechten Ausbeuten. So erhielten wir vom Erythro-oxyanthrachinon-methyläther und -phenyläther, sowie vom Anthrarufin-dimethyläther Monoxime, denen wir die Formeln:

XIII. 

XIV. 

XV. 

zuschreiben möchten. Es ist aber nicht mit Sicherheit bewiesen, ob die Oximierung auch wirklich in der 9-Stellung und nicht vielleicht in Stellung 10 erfolgt ist.

Die Amidogruppen als Orthosubstituenten in Anthrachinonderivaten scheinen die Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin zu vermindern, denn sowohl mit 1.5-Diamido-anthrachinon, als auch mit 1.5-Chlor-amido-anthrachinon[1]) konnten keine Oxime erhalten werden.

[1]) Die substituierten Anthrachinone wurden uns sämtlich von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Anthron-isoxazol, $C_{14}H_7O_2N$.

20 g α-Monochlor-anthrachinon (Schmp. 164°, dargestellt nach D. R.-P. 208195) und 20 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden mit 200 ccm abs. Alkohol auf vier Bombenröhren verteilt und dieselben im Ullmann-Ofen 7 Stunden auf 180° erhitzt.

Beim Öffnen der Bomben zeigte sich starker Druck; ihr Inhalt bestand aus einer gelblichen Lösung, welche von Krystallblättchen fast vollkommen angefüllt war. Der Inhalt der 4 Bomben wurde in ca. 1 l Wasser gegossen, wobei aus der alkoholischen Lösung noch feste Substanz sich abschied. Alsdann wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und der Filterrückstand mit kalter, verdünnter Natronlauge digeriert, wobei ein Teil desselben mit roter Farbe in Lösung ging (A). Die unlöslichen Teile (B) wurden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Sie erwiesen sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Das alkalische, rote Filtrat (A) wurde zum Sieden erhitzt; schon nach kurzer Zeit setzte eine aus blaßgelben Nädelchen bestehende Ausscheidung ein (C); nach zweistündigem Kochen war die Krystallabscheidung beendet, und eine abfiltrierte Probe, im Reagensglase erhitzt, zeigte nur geringe Trubung.

Die Krystalle (C), von der Mutterlauge (D) abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, schmolzen bei 292°.

In verdünnten Säuren und Alkalien ist der Körper unlöslich, löslich dagegen in konzentrierter Salpetersäure, aus der er auf Zusatz von wenig Wasser sich unverändert abscheidet. In heißem Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Chloroform zeigte er sich sehr wenig löslich, leichter in heißem Eisessig und in heißem Chlorbenzol. Aus letzterem wurde der Körper in feinen, beinahe farblosen Nadeln vom Schmp. 298.5° erhalten.

0.1158 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3211 g CO_2, 0.0336 g H_2O. — 0.1297 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{14}H_7O_2N$.	Ber.	C 76.02, H 3.17, N 6.34.
	Gef.	» 75.62, » 3.21, » 6.34.

Es liegt also das Anthron-isoxazol (IV.) vor.

1-Chlor-anthrachinon-*trans*-monoxim, $C_{14}H_8O_2NCl$.

Die Mutterlauge (D) wurde mit Salzsäure unter Eiskühlung angesäuert und so die Ausscheidung eines orangegelb gefärbten Körpers bewirkt, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet, den Schmp. 212° hatte. In warmem Methylalkohol gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit heißem Wasser versetzt, schieden sich goldfarbene Blättchen ab, die bei 219—222° verpufften. Die

Ausbeute betrug 6.85 g. Das Oxim löst sich sehr leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

0.2237 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5319 g CO_2, 0.0673 g H_2O. — 0.2013 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 756 mm). — 0.2016 g Sbst.: 0.1113 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2NCl$. Ber. C 65.24, H 3.11, N 5.44, Cl 13.79.
Gef. » 64.84, » 3.34, » 5.42, » 13.65.

Bevor wir darauf aufmerksam geworden waren, daß in dem alkalilöslichen Teil des Reaktionsproduktes ein Gemisch von Oximen vorliegt, hatten wir 6 g α-Monochloranthrachinon, 3.2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 50 ccm absoluten Alkohol zusammen in der Bombe erhitzt, wobei nach beendigter Reaktion nur 0.85 g in Alkali unlösliche Bestandteile zurückblieben.

Hierbei wurde im Gegensatz zu dem vorausgehend beschriebenen Versuch die alkalische Lösung nicht verkocht, sondern mit Salzsäure gefällt. Der Verpuffungspunkt der so gewonnenen Substanz lag bei 210°. Durch Krystallisation aus 50-prozentigem Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 216°.

0.1073 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2578 g CO_2, 0.0336 g H_2O. — 0.1964 g Sbst.: 0.1136 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2NCl$. Ber. C 65.24, H 3.11, Cl 13.79.
Gef. » 65.52, » 3.48, » 14.3.

Diese Werte stimmen ebenfalls auf ein Chlor-anthrachinon-monoxim und geben den Beweis, daß die in dem vorliegenden Gemisch enthaltenen Oxime isomer sind.

1.5-Dichlor-anthrachinon-*trans*-monoxim.

10 g Dichlor-anthrachinon (Schmp. 246°, hergestellt nach D. R.-P. 205195) wurden mit 18 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 50 ccm absolutem Alkohol in der Bombe 6 Stunden lang auf 185° erhitzt.

Der Bombeninhalt, aus einer rotbraun gefärbten Flussigkeit bestehend, in der Krystalle suspendiert waren, wurde in die 15-fache Menge Wasser gegossen, abgesaugt, der Filterrückstand mit Wasser mehrfach gewaschen und dann mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt, wobei etwa $^2/_3$ der angewandten Substanzmenge in Lösung gingen (Lösung A), während $^1/_3$ als unlöslicher Rückstand (B) verblieb. Letzterer erwies sich im wesentlichen als nicht in Reaktion getretenes 1.5-Dichloranthrachinon. Die in verdünnter Natronlauge löslichen Teile (Lösung A) wurden gekocht, wobei sich sofort gelbliche nadelförmige Krystalle (C) ausschieden, die abfiltriert wurden. Das rote Filtrat wurde wiederum gekocht, wobei jedoch nur noch geringe Ausscheidungen eintraten; nach etwa 2 Stunden konnte die Umsetzung

als beendet angesehen werden. Die noch ausgeschiedenen Nadeln wurden abfiltriert und mit C vereinigt.

Das immer noch rotgefärbte, alkalische Filtrat wurde mit Salzsäure gefällt und der abgeschiedene, gelblichweiße Niederschlag (D) abgesaugt. Aus viel heißem Eisessig umkrystallisiert, wurden Nadeln vom Schmp. 252° erhalten, bei 235° schon sinternd.

0.2131 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4518 g CO_2, 0.0535 g H_2O. — 0.2108 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 756 mm). — 0.2705 g Sbst.: 0.2722 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2NCl_2$ Ber. C 57.53, H 2.40, N 4.79, Cl 24.32.
Gef. » 57.79, » 2.79, » 5.17, » 24.88.

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines Monoxims des Dichlor-anthrachinons und ist als *trans*-Oxim aufzufassen, da sie beim Verkochen mit Alkali sich nicht zum Ring schließt.

1-Chlor-anthronisoxazol.

Die Krystalle (C) wurden mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert und besaßen dann den Schmp. 229°, bei 225° sinternd. Die Substanz erwies sich als chlor- und stickstoffhaltig und ergab folgende Analysenwerte:

0.2110 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.5113 g CO_2, 0.0484 g H_2O. — 0.1222 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 758 mm). — 0.2110 g Sbst.: 0.1148 g AgCl.

$C_{14}H_6O_2NCl$. Ber. C 65.75, H 2.35, N 5.48, Cl 13.89.
Gef. » 66.09, » 2.55, » 5.88, » 13.45.

Die Substanz ist demzufolge das Chlor-anthronisoxazol (VII.).

Bei einem anderen Ansatz wurden bei gleichen Versuchsbedingungen die in kalter Natronlauge löslichen Bestandteile ohne vorheriges Aufkochen direkt mit Salzsäure ausgefällt. Der hierbei entstandene Niederschlag wurde aus 50-proz. Methylalkohol umkrystallisiert und hierbei flockige, gelbliche Krystalle — Schmp. 214° unter Verpuffen — erhalten.

0.2115 g Sbst.: 0.4497 g CO_2, 0.0555 g H_2O. — 0.2368 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 759 mm). — 0.2338 g Sbst.: 0.2187 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2NCl_2$. Ber. C 57.53, H 2.40, N 4.79, Cl 24.32.
Gef. » 57.98, » 2.92, » 5.11, » 23.1.

Die Analysen weisen auf das Monoxim des Dichloranthrachinons hin. Die Substanz ist aber nicht einheitlich, sondern jedenfalls ein Gemisch der beiden raumisomeren Monoxime. Denn als eine Probe der Substanz in Alkali gelöst und gekocht wurde, schieden sich sofort Krystalle des Chlor-anthronisoxazols aus, während aus der alkalischen Mutterlauge durch Säuren das *trans*-Oxim ausgefällt wurde.

Anthra-di-isoxazol.

Bei einem späteren Ansatz wurden die Versuchsbedingungen geändert: 16 g Dichlor-anthrachinon, 28 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 200 ccm absoluter Alkohol, auf vier Bombenrohre verteilt, wurden 14 Stdn. auf 175—180° erhitzt.

Der Bombeninhalt wurde wiederum in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, gewaschen und mit kalter Natronauge (Lösung A) digeriert. Unlöslich blieben ca. 5 g Substanz (Rückstand B), die aus nicht in Reaktion getretenem Ausgangsmaterial bestand. Die alkalische Lösung (A) wurde ca. 12 Stdn. verkocht. Erst dann war eine vollkommene Umsetzung erreicht. Die gelblichweißen, nadelförmigen Krystalle (C) wurden abfiltriert (Filtrat D), mit Wasser gewaschen und zeigten nach dem Trocknen bei 110° den Schmp. 288°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig bezw. Chlorbenzol ließen sich die so erhaltenen 6.2 g Substanz in zwei Körper zerlegen, einen schwer löslichen vom Schmp. 304°, der sich zuerst ausschied, und einen leicht löslichen Teil, der aus der Mutterlauge durch Konzentrieren gewonnen werden konnte und bei 228—230° schmolz. Letzterer erwies sich identisch mit dem Chlor-anthronisoxazol.

Der Körper vom Schmp. 304° war chlorfrei und stickstoffhaltig. Die Analysen desselben:

0.1129 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2948 g CO_2, 0.0285 g H_2O. — 0.2435 g Sbst.: 24.2 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{14}H_6O_2N_2$. Ber. C 71.79, H 2.56, N 11.96,
Gef. » 71.22, » 2.80, » 11.30,

weisen auf das Anthra-di-isoxazol (VIII.) hin.

1.5-Dichlor-anthrachinon-*trans*, *trans*-dioxim.

Das Filtrat D wurde nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt. Hierbei trat eine Ausscheidung gelblich-weißer Flocken (E) ein. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. (Ausbeute 5.2 g.) Dieses Produkt E wurde mit heißem Chlorbenzol mehrmals ausgezogen. Aus dem heißen Filtrat schied sich eine kleine Menge eines Körpers (F) ab, der bei 252° verpuffte und demzufolge jedenfalls mit dem *trans*-Monoxim des Dichloranthrachinons identisch ist.

Der größere Teil von E wurde von Chlorbenzol nicht gelöst. Dieser weißgraue Rückstand wurde auf Ton gepreßt und bei 110° getrocknet. Die chlor- und stickstoffhaltige Substanz schmilzt unter Verpuffen bei 245°.

0.1801 g Sbst.: 0.3577 g CO_2, 0.0506 g H_2O. — 0.2039 g Sbst.: 16.2 ccm N (16°, 754 mm). — 0.1237 g Sbst.: 0.1148 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2N_2Cl_2$. Ber. C 54.72, H 2.61, N 9.12, Cl 23.12.
Gef. » 54.17, » 3.12, » 9.19, » 22.94.

Die Analysen weisen also auf ein Dioxim hin, und zwar muß dasselbe das *trans*, *trans*-Dioxim sein, weil es sich weder zum Oxim des Chlor-anthronisoxazols, noch zum Anthra-di-isoxazol umkochen ließ.

Monoxim des Erythro-oxyanthrachinon-methyläthers.

6 g 1-Methoxy-anthrachinon (dargestellt nach D. R.-P. 75054) und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol 10 Stdn. auf 175—180° erhitzt.

Der aus dunkelbraunen Nadeln bestehende Röhreninhalt wurde in ca. 3/4 l Wasser gegossen, der gesamte Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und der Filterrückstand hierauf mit verdünnter Natronlauge etwa eine Stunde digeriert. Die in Lauge unlöslichen Teile (2.2 g) erwiesen sich als nicht in Reaktion getretenes Ausgangsmaterial. Das rotgefärbte Filtrat wurde unter Eiskühlung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei ein ockerfarbener Niederschlag entstand. Er zeigte wenig Neigung zur Krystallisation, doch gelang es, aus heißem Alkohol denselben in geringen Mengen in Form dunkelockerfarbener Nadeln vom Schmp. 198° zu erhalten.

0.1505 g Sbst.: 7.0 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$ Ber. N 5.53. Gef. N 5.32.

Oxim des Erythro-oxyanthrachinon-phenyläthers.

10 g Erythro-oxyanthrachinon-phenyläther (dargestellt nach D. R.-P. 158531, Schmp. 140°) und 16 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol 10 Stunden auf 175—180° erhitzt.

Der ganze Röhreninhalt, bestehend aus einer rotbraunen Lösung, in welcher reichliche Mengen von Nadeln ausgeschieden waren, wurde in etwa 1 l Wasser gegossen, die festen Bestandteile abgesaugt und hierauf mit verdünnter Natronlauge eine Stunde digeriert, wobei etwa 4.5 g unverändertes Ausgangsprodukt ungelöst zurückbleiben.

Das tief schwarzrote Filtrat wurde angesäuert; hierbei bildete sich ein ockerfarbener Niederschlag, der in heißem Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol spielend löslich war. Zur Reinigung wurde die Substanz in heißer, 75-prozentiger Essigsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen Teile abgesaugt und bei 110° getrocknet. Der rostbraune Körper sinterte schon bei 155° und schmolz langsam bis 175° durch.

0.1171 g Sbst.: 4.2 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{20}H_{13}O_3N$. Ber. N 4.44. Gef. N 4.09.

Monoxim des Anthrarufin-dimethyläthers.

8 g Substanz (dargestellt nach D. R.-P. 77818, Schmp. 232—234°) und 12 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden mit ca. 80 ccm absolutem Alkohol, auf 2 Bombenrohre verteilt, 10 Stunden auf 175—180° erhitzt. Der Inhalt der Röhren, welche einen dicken Brei von rotbraunen Nadeln enthielten, wurde in etwa 3/4 l Wasser gegossen, die festen Bestandteile abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge digeriert, wobei etwa 6 g des Ausgangsmaterials ungelöst zurückblieben.

Das tiefrote Filtrat wurde neutralisiert, wobei ein brauner Niederschlag (2.2 g) entstand.

Der Körper ist leicht in Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol löslich, kommt jedoch nur in amorphen Flocken heraus.

Die aus heißem Alkohol beim Verdünnen mit Wasser sich ausscheidenden Anteile wurden abgesaugt und bei 110° getrocknet. Sie haben den Schmp. 196°, vorher bei 185° sinternd.

0.1160 g Sbst.: 4.8 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$. Ber. N 4.94. Gef. N 4.76

602. Heinrich Wieland und Ernst Wecker: Die Oxydation des Diphenylhydrazins.

(VIII. Abhandlung über aromatische Hydrazine)[1])

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Die eingehenden Untersuchungen von Emil Fischer über die Hydrazinverbindungen[2]) haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die *as*-Dialkyl- und -arylhydrazine, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}{>}N.NH_2$, im wesentlichen die tetrasubstituierten Tetrazene, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}{>}N.N:N.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R}$, entstehen. Daneben bildet sich in der aromatischen Reihe, beim Diphenyl-hydrazin mit sauren Oxydationsmitteln, ein intensiv rotvioletter Farbstoff, der namentlich bei Anwendung von unterchloriger Säure oder Brom neben Tetraphenyl-tetrazen

[1]) Abhandlung VII, diese Berichte 43, 699 [1910].

[2]) Ann. d. Chem. 190.

in verhältnismäßig ansehnlicher Menge entsteht. E. Fischer hat die violette Färbung schon bei der Oxydation mit Eisenchlorid wahrgenommen; doch bildet sich der Farbstoff hierbei nur in spärlicher Menge. Die fast unvermeidliche Farbe, die alle Präparate vom Chlorhydrat des Diphenyl-hydrazins oberflächlich annehmen, rührt auch von ihm her.

Der anscheinend glatt und rasch erfolgende Übergang des Diphenyl-hydrazins in ein tieffarbiges Oxydationsprodukt von kräftigem Farbstoffcharakter bereitet der Deutung erhebliche Schwierigkeiten, da ja für eine chinoide Umformung — an die man sofort denken muß — gar keine Vorbedingungen vorhanden sind. Da wir aus diesem Grunde in dem Farbstoff ein einfaches Derivat des so außerordentlich leicht veränderlichen und darum bis jetzt noch nicht isolierten β,β-Diphenyl-hydroxylamins, $(C_6H_5)_2N.OH$, vermuteten, haben wir uns der großen Mühe unterzogen, ihn in reiner krystallisierter Form zu isolieren und seine Konstitution zu bestimmen. Der endgültigen Lösung der Frage, die, wie unten gezeigt wird, mitten in das Gebiet des Diphenyl-hydroxylamins hineingeführt hat, sind in den letzten Jahren verschiedene erfolglose Anläufe vorausgegangen. Die Untersuchung hat nun ergeben, daß in dem Farbstoff das Salz (Chlorhydrat) des Chinon-anil-diphenylhydrazons von der Konstitution $H_5C_6.N:\langle\quad\rangle:N.N(C_6H_5)_2$ vorliegt, daß es also summarisch aus zwei Mol. Diphenylhydrazin hervorgegangen ist, deren eines ein Atom Stickstoff verloren hat. Außer der analytisch bestimmten Zusammensetzung sprechen für diese Formel die Ergebnisse der Reduktion: An Stelle der hochst labilen Leukobase wurden auch bei milden Eingriffen die Spaltstücke Diphenylamin und *p*-Amido-diphenylamin in annähernd äquimolekularer Menge gefunden. Ihre glatte Entstehung muß auf die reduktive Lösung der Stickstoffatome im Hydrazin-Komplex zurückgeführt werden, und damit ergibt sich die weitere Auflösung der Struktur von selbst. Wir haben zudem durch Bestimmung des Oxydationswertes der Verbindung nach der von Willstätter und Piccard[1]) angegebenen Art und Weise eine vollkommene Bestätigung für unsere Formulierung beigebracht; ein Mol. Farbstoff verbrauchte bis zur Entfärbung ungefähr 2 Mol. Zinnchlorür, gleich 4 Atomen Wasserstoff.

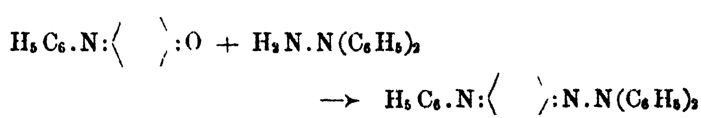
Wie man sieht, gehört die von uns isolierte und aufgeklärte Verbindung in die Gruppe der sogenannten Wursterschen Salze, der Chinon-diimine, die in ihren aliphatisch substituierten Vertretern in den

---

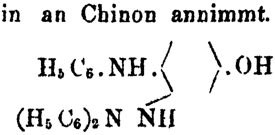
[1]) Diese Berichte **41**, 1474 [1908].

letzten Jahren von Willstätter und Piccard[1]) und dann auch von Piccard[2]) allein ausführlich untersucht worden sind. Sie unterscheidet sich von ihnen vornehmlich durch ihre rein aromatische Natur und durch die Einfügung der Diphenylhydrazon-Gruppe an Stelle von Imin bezw. Imonium. Während die Wursterschen Farbsalze ihren Farbstoffcharakter einem geteilt oder teilweise chinoiden Zustand, d. h. einer intermolekularen Kombination chinoider und benzoider Bestandteile verdanken — die ganzchinoiden Imine und ihre Salze sind farblos —, gehört unser Farbstoff der holochinoiden Klasse an. Wir glauben trotzdem nicht, daß dadurch die v. Baeyer-Willstättersche Theorie vom merichinoiden Zustand aller wahren Farbstoffe durchbrochen wird, da man sehr wohl, ähnlich wie beim Fuchsin, an eine intramolekular erfolgende Beeinflussung des chinoiden Systems denken kann; und zwar möchten wir diese Funktion der Diphenylamino-Gruppe zusprechen, nachdem wir festgestellt haben, daß Diphenylamin (und auch Triphenylamin) mit Chinon ein tieffarbiges Additionsprodukt gibt.

Die Gewinnung des rotvioletten Farbstoffs in reinem Zustand durch Oxydation von Diphenylhydrazin ist höchst umständlich und wenig ergiebig. Wir versuchten daher, ihn durch Wechselwirkung zwischen dem leicht zugänglichen Chinon-anil und salzsaurem Diphenylhydrazin zu erhalten:



Dies gelang wider Erwarten nicht. Es entsteht zwar neben Tetraphenyl-tetrazen, dem Hauptprodukt — Chinonanil wird gleichzeitig zu *p*-Oxy-diphenylamin reduziert — zu 15—20 % ein prächtiger, blauvioletter Farbstoff, der aber mit dem unserigen nicht identisch ist. Bei der Reduktion liefert er neben Diphenylamin ein noch unbekanntes *p*-Oxy-amido-diphenylamin. Daraus geht hervor, daß die Reaktion, die hier zur Farbstoffbildung geführt hat, in einer primären Addition besteht, wie man sie ähnlich für die Anlagerung von Anilin an Chinon annimmt. Das Additionsprodukt

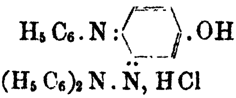


---

[1]) Diese Berichte 41, 1458, 3245 [1908].

[2]) ebenda 4332.

wird dann durch überschüssiges Chinonanil zum Farbstoff oxydiert, dem, wie unten gezeigt werden wird, die *ortho*-chinoide Struktur



zukommt.

Für die Ursache der Färbung gilt das oben Gesagte.

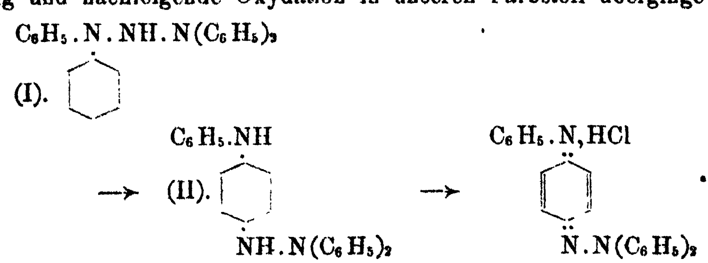
Phenyl-chinon-diimin reagiert mit Diphenylhydrazin **nicht** unter Farbstoffbildung.

Die Bildungsweise des roten Farbstoffs.

Aus dem soeben Angeführten geht hervor, daß unser Farbstoff nicht durch Kondensation von Diphenylhydrazin mit einem *p*-chinoiden Diphenylamin-Derivat (Chinonanil, Phenyl-chinon-diimin) entstehen kann. Es fallen darum die an sich naheliegenden Erklärungsversuche, die einen dieser Körper als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Diphenylhydrazins annehmen möchten, aus der Diskussion. Dagegen ließ sich beweisen, daß die anfängliche Vermutung, Diphenylhydroxylamin sei ein Zwischenprodukt bei der Farbstoffbildung, in der Tat richtig ist. Nach unserer Hypothese sollte die Amidogruppe eines Moleküls in Form von Stickstoff abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt werden[1]). Das höchst reaktionsfähige Diphenyl-hydroxylamin, das so auftritt, würde sich mit einem zweiten Mol. Diphenylhydrazin zu einem ebenfalls unbeständigen Derivat des Triazans (Tetraphenyl-triazan) kondensieren,

$$(C_6H_5)_2N.OH + H_2N.N(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2N.NH.N(C_6H_5)_2,$$

das durch eine den Diazoamidokörpern (Triazenen) analoge Umlagerung und nachfolgende Oxydation in unseren Farbstoff überginge:



[1]) Vgl. dazu die neulich von Bamberger (Ann. d. Chem. **375**, 326 [1910]) mitgeteilte interessante Beobachtung, nach der Nitroso-phenylhydrazin durch Oxydation unter Verlust von Stickstoff in Nitroso-phenylhydroxylamin übergeht

$$\underset{NO}{C_6H_5.N\,NH_2} \longrightarrow \underset{NO}{C_6H_5.N.OH}$$

Der strikte Beweis für diesen Verlauf der Reaktion wurde folgendermaßen erbracht. Wie der eine von uns, z. T. in Gemeinschaft mit *Gambarjan*, gezeigt hat[1]), wird *Tetraphenyl-hydrazin* durch Säuren außerordentlich leicht hydrolytisch gespalten in *Diphenylamin* und *Diphenyl-hydroxylamin*,

$$(C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2N.OH + HN(C_6H_5)_2,$$

von denen das zweite sich während der Reaktion rasch weiter umsetzt. Wenn der oben gegebene Erklärungsversuch richtig war, mußte es möglich sein, bei Anwesenheit von salzsaurem Diphenylhydrazin, das intermediär entstehende *Diphenyl-hydroxylamin* abzufangen und in der oben geschilderten Weise zur Synthese unseres Farbstoffs zu verwenden. *Das gelang denn auch in der Tat in recht glatter Umsetzung* in Eisessig bei 55—60°. Die aus (I) entstehende Leukoverbindung (II) wird durch den Luftsauerstoff oder durch überschüssiges Diphenyl-hydroxylamin zum Farbstoff oxydiert. Man könnte nun einwenden, bei der Bildung unseres Farbstoffs aus Tetraphenylhydrazin und Diphenylhydrazin handle es sich ebenso wie oben um einen *einfachen Oxydationsvorgang*, bei dem sich das Tetraphenyl-hydrazin *nicht substantiell* an der Synthese beteilige. Dieser Einwand ließ sich exakt durch die Untersuchung des *p-Ditolyl-hydrazins* widerlegen. Diese Base gibt bei der Oxydation mit Brom oder unterchloriger Säure *keinen* Farbstoff, da die für seine Bildung wichtigen *p*-Stellen besetzt sind. Wenn nun auch die Einwirkung von Tetraphenylhydrazin in einer bloßen Oxydation bestände, so dürfte im Schoß der Tetraphenylhydrazin-Hydrolyse *p*-Ditolylhydrazin auch keinen Farbstoff liefern. Da aber hierbei sofort ein prächtiger, dem unserigen sehr ähnlicher Farbstoff auftritt, so ist bestimmt entschieden, daß gemäß unserer Auffassung die Hälfte des Tetraphenylhydrazin-Moleküls an seiner Bildung teilnimmt. Im Einklang damit geben vierfach *p*-substituiertes Tetraphenylhydrazin und *p*-Ditolylhydrazin keinen Farbstoff. Durch diese zweite Synthese unseres Farbstoffs haben wir über seine Natur und seine Entstehung durchaus klares Licht verbreitet und gleichzeitig unsere Kenntnisse vom Wesen des interessanten Diphenylhydroxylamins wesentlich erweitert.

Chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrat,

$$H_5C_6.N:\langle\quad\rangle:N.N(C_6H_5)_2,HCl.$$

Darstellung durch Oxydation von Diphenyl-hydrazin.

In saurer Lösung entsteht bei Anwendung der meisten Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Brom, Chromsäure, rauchende Salpetersäure)

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1501 [1906]; **40**, 4260 [1907]; **41**, 3478, 3507 [1908].

in der Kälte der Farbstoff; weitaus die besten Resultate erhielten wir mit unterchloriger Säure.

Von reinem salzsaurem Diphenyl-hydrazin wurden jeweils mehrere Liter einer kalt gesättigten Lösung hergestellt, die etwa $^1/_{10}$-*n*. ist (20 g im l enthaltend); dem Liter wurden 15 ccm 7-proz. Salzsäure zugesetzt. Die Oxydation erfolgte literweise in einem Filtrierstutzen, der in einer Kältemischung stand. Wenn die Temperatur auf 0° gesunken ist, läßt man tropfenweise unter ständiger Turbinenrührung 125 ccm einer $^1/_1$-*n*. Natriumhypochloritlösung ($1\,^1/_4$ Mol.) zutreten; sie gelangt durch den hohlen Rührer auf den Grund der Diphenylhydrazinlösung. Man bemerkt beim ersten Einwirken der Oxydationsflüssigkeit das Auftreten einer braungelben Trübung, die sofort der intensiv violetten Färbung des Farbstoffs weicht; dabei entwickelt sich deutlich Stickstoff. Nach einiger Zeit scheidet sich das Produkt, vermischt mit viel Tetrazen und wenig Diphenylamin, in klebrigen Klumpen ab, die nach Zugabe der Hypochloritlösung auf einer breiten Nutsche abgesaugt und möglichst gut abgepreßt werden; das Filtrat ist nur schwach violett gefärbt. Man digeriert dann, ohne zu trocknen, den Niederschlag — am besten von mehreren Portionen — zuerst mit wenig eiskaltem abs. Alkohol, um das Wasser und gleichzeitig einen Teil des Diphenylamins wegzubringen. Dabei sind kleine Verluste an Farbstoff nicht zu vermeiden. Hierauf wird scharf abgesaugt und dann der ganze Farbstoff, immer noch unter Kühlung — da er in unreinem Zustand recht zersetzlich ist — durch Alkohol dem darin unlöslichen Tetrazen entzogen, das dabei nach und nach als äußerst fein verteiltes Pulver in Suspension geht. Da es in dieser Form recht schwer zu filtrieren ist, gießt man jeweils den Alkohol ab und bringt erst zum Schluß, wenn die Extraktion beinahe beendet ist, zum Absaugen auf eine große Filterplatte. Das Tetraphenyl-tetrazen läßt sich durch Waschen nicht farblos erhalten, sondern bleibt stets blaugrau gefärbt, entsteht aber in so guter Ausbeute, daß der beschriebene Weg weitaus die beste Methode zu seiner präparativen Gewinnung ist.

Die vereinigten alkoholischen Farbstofflösungen — man beschränke die Menge des Alkohols soweit wie möglich — werden nun langsam unter Rühren in einen großen Überschuß von angesäuertem Eiswasser eingegossen; dabei entsteht eine starke Trübung, aus der der Farbstoff auf Zugabe von Kochsalz in voluminösen, weichen Brocken abgeschieden wird. Man trocknet die zähe Masse, die man so durch Filtrieren gewinnt, so scharf wie möglich im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure, löst dann zur weiteren Reinigung bei 30—40° in möglichst wenig absolutem Alkohol, gibt zu dieser Lösung das doppelte

Volumen an trocknem Äther, wobei keine direkte Fällung, sondern nur eine Trübung auftreten soll, und läßt zur Ausscheidung schmieriger Beimengungen einige Stunden stehen. Wenn die Lösung klar geworden ist, gießt man sie in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben über und versetzt sie allmählich mit niedrigsiedendem Petroläther, bis der Farbstoff sich in bronzeglänzenden Schmieren abzusetzen bebeginnt. Dann leitet man durch lebhaftes, unablässiges Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation ein, die selbst bei reinen Präparaten sich äußerst langsam einstellt. Durch Impfen kann sie beschleunigt und in allen Fällen sicher erreicht werden. Hat die Krystallisation an den geriebenen Partien des Glases begonnen, so steigert man durch weiteren Zusatz die Abscheidung, bis man schließlich das 5—6-fache Volumen der ursprünglichen Alkohol-Äther-Lösung an Petroläther verwendet hat. Man läßt jetzt noch über Nacht stehen und filtriert erst dann die nur lose anhaftende Krystallisation des Farbstoffs ab; die Abscheidung an der Bodenfläche ist immer noch mit etwas zäher Schmiere durchsetzt und muß wiederholt der beschriebenen Reinigung unterworfen werden. Den krystallisierten Farbstoff gewinnt man nach dieser etwas umständlichen Methode, an die wir uns aber nach vielen vergeblichen Versuchen strikt halten mußten, in glitzernden, bronzegrünen Kryställchen, die etwa das Aussehen von Methylviolett besitzen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als kurze, zu Kongregaten vereinigte Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Fein zerrieben, zeigen sie überaus prächtigen Goldglanz; in der Durchsicht ist die Farbe violett, viel blaustichiger als in Lösung. Der Schmelzpunkt des Farbstoffs liegt bei 147°. Die Ausbeute beträgt 2—3 g aus einer Portion des verarbeiteten Diphenylhydrazins, von dem wir im ganzen nahezu ein Kilo umgesetzt haben.

Wie die ersten der angeführten Elementaranalysen zeigen, ist das so erhaltene Präparat, selbst wenn es nochmals aus Alkohol-Äther-Gasolin umkrystallisiert wurde, noch nicht ganz rein; die völlig einheitliche Verbindung (Analyse R) erhielten wir nur durch Zufall bei einer besonders schön ausgefallenen Krystallisation, die Krystalle von mehreren Millimetern Länge ergab:

0.1564 g Sbst: 0.4168 g CO_2, 0.0757 g H_2O. — 0.1319 g Sbst.: 0.3514 g CO_2, 0.0684 g H_2O. — 0.0495 g Sbst. R: 0.1349 g CO_2, 0.0259 g H_2O. — 0.0601 g Sbst.: 6 ccm N (22°, 713 mm). — 0.1431 g Sbst.: 13.8 ccm N (16.5°, 711 mm). — 0.1496 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 714.5 mm). — 0.0730 g Sbst.: 0.0279 g AgCl. — 0.1396 g Sbst.: 0.0499 g AgCl.

$C_{24}H_{19}N_3.HCl$. Ber. C 74,8, H 5.2,
Gef. » 72.68, 72.65, 74.32, » 5.96, 5.80, 5.85,
Ber. N 10.91, Cl 9.22.
Gef. » 10.6, 10.6, 11.35, » 9.45, 8.83.

Der Farbstoff ist spielend löslich in Chloroform, den Alkoholen, Aceton, Eisessig, weniger in Benzol, mäßig in Wasser, unlöslich in Äther und Gasolin. In reinem Zustand ist er auch in Lösung lange Zeit haltbar. Seine Färbungen auf tannierter Baumwolle sind von schön violettroter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist tief grünstichig blau (saures Sulfat), auf Zusatz von Wasser wird wieder das unveränderte rotviolette Salz gebildet. Auch in der Hitze ist der Farbstoff gegen Mineralsäure beständig; selbst bei längerem Kochen wird kein Chinon erhalten, dagegen tritt nach und nach Diphenylamin auf. Dies rührt daher, daß Chinon und gleichzeitig entstehendes Diphenylhydrazin mit einander in Reaktion treten (Hydrochinon, Diphenylamin und Stickstoff). Dagegen treten sofort reichliche Mengen Chinon auf beim Schütteln des Farbstoffs in 20-proz. Schwefelsäure mit Bleidioxyd. Die Base, das Chinon-anil-diphenylhydrazon, haben wir nur in amorphem Zustand als rotbraunes Pulver erhalten, das zerrieben intensiv grünen Metallglanz zeigt. Aus ihrer ätherischen Lösung kann man schon mit $^1/_{100}$-*n*. Salzsäure den Farbstoff fast völlig ausschütteln; dagegen wird aus der neutralen Lösung des Salzes beim Schütteln mit Äther infolge von geringer Hydrolyse der Äther schwach rotbraun angefärbt. Mit Essigsäure gibt die Base kein farbiges Salz. Die meisten Salze des Farbstoffs (Sulfat, Nitrat, Jodid, Pikrat) sind in Wasser schwer löslich, ebenso die Doppelsalze des Chlorhydrats (mit $ZnCl_2$, $FeCl_3$); sie zeigen alle wenig Neigung zu krystallisieren. Das Spektrum des Farbstoffs zeigt Durchlässigkeit für Rot und Violett, während die mittleren Strahlengattungen vollkommen absorbiert werden; typische Banden sind nicht erkennbar. Die stark verdünnte Lösung gleicht im Farbton fast vollkommen einer alkalischen Phenolphthaleinlösung. Die colorische Intensität dieses chinoid festgelegten Amino-azo-Farbstoffs[1]) ist überraschend groß; sie entspricht in alkoholischer Lösung etwa dem 2.6-fachen von der des Methylvioletts.

Reduktion zu Diphenylamin und *p*-Amido-diphenylamin.

Am besten verwendet man Zinnchlorür und Salzsäure. Man läßt die gesättigte alkoholische Lösung des Farbstoffs (1.5 g in 20 ccm Alkohol) bei gewöhnlicher Temperatur in die Reduktionslösung einfließen. Die nahezu farblose Lösung wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert; aus dem Rückstand des Ätherauszugs wurde durch Auskochen mit Gasolin reines Diphenylamin gewonnen, das durch den Schmelzpunkt und durch Überführung in sein Nitrosamin scharf be-

[1]) Vergl. J. Thiele, diese Berichte **36**, 3965 [1903]; Hantzsch und Hilscher, ebenda **41**, 1174 [1908].

stimmt wurde[1]). Die saure Lösung gab, nach Übersättigung mit Natronlauge, beim Ausäthern eine krystallisierte Base, die aus Ligroin in langen, filzigen Nadeln krystallisierte und vollkommen identisch war mit einem Kontrollpräparat von *p*-Amido-diphenylamin: Schmelzpunkt und Mischprobe der Basen: 72—73°, der Chlorhydrate 246—248°. Die Farbreaktionen der Salze mit Nitrit, Brom, Eisenchlorid (Emeraldin-Bildung) waren vollkommen gleich, so daß eine Analyse unnötig war.

Bei der quantitativen Bestimmung der Reduktionsprodukte wurden aus 0.4 g Farbstoff 0.133 g reines Diphenylamin und 0.188 g rohes Amido-diphenylamin erhalten, Mengen, die zwar von der Theorie ziemlich weit ab liegen, die aber, in Anbetracht der schwierigen Trennbarkeit der beiden Amine, doch völlig ausreichend beweisen, daß diese in äquimolekularen Mengen entstanden sind. Eine exakte Trennung leidet namentlich an dem Umstand, daß die Amidobase bei Gegenwart von Äther nicht vollständig in der sauren wäßrigen Lösung bleibt.

Bestimmung des Oxydationswertes mit Zinnchlorür.

Von einer Lösung von 0.1482 g Farbstoff in 25 ccm Alkohol ließ man in einer Atmosphäre von Wasserstoff aus einer Bürette so lange zu 5 ccm $^{1}/_{5}$-*n*. $SnCl_2$-Lösung zufließen, bis keine deuliche Entfärbung mehr eintrat. Durch Einstellen in Wasser von 35° wurde die Reaktion beschleunigt. Es wurden so 19.5 ccm = 0.1156 g Farbstoff verbraucht, denen 5.9 ccm $SnCl_2$-Lösung theoretisch entsprechen würden.

Bei einem zweiten Versuch verbrauchten 0.136 g Farbstoff 6 ccm der Reduktionslösung anstatt der berechneten 7 ccm. Die Differenz rührt davon her, daß das gebildete Amidodiphenylamin durch den Farbstoff zu Emeraldin oxydiert wird, eine Reaktion, die schon bei dem starken Rückgang der $SnCl_2$-Konzentration beginnt.

Farbstoffbildung aus anderen Hydrazinen. Wie oben ausgeführt, geben nur diejenigen Diarylhydrazine bei der Oxydation Farbstoffe, die mindestens eine freie *para*-Stellung enthalten. Dies wurde bestätigt durch orientierende Versuche mit *p*-Methyl- und *p*-Methoxy-diphenylhydrazin, $(H_3CO)H_3C$.  $.N(NH_2).C_6H_5$, von denen sich schöne, blauviolette Farbstoffe ableiten, während *p*-Ditolylhydrazin,

[1]) Diphenylamin läßt sich in den kleinsten Mengen, die für eine Schmelzpunktsbestimmung nicht mehr ausreichen, wie folgt nachweisen: Man kocht kurz mit verdünnter (7-proz.) Salzsäure auf, kühlt ab, filtriert und gibt zur klaren Lösung einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung. Eine sehr charakteristische, gelbgrüne, schwach fluorescierende Färbung zeigt das Vorhandensein von Diphenylamin deutlich an. Aus Gemischen wird es vorher mit Wasserdampf abgetrieben und in Äther aufgenommen.

p-Dianisyl-hydrazin und *p*-Di-biphenylhydrazin[1]) nicht zur Farbstoffbildung befähigt sind.

Chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrat aus Tetraphenyl-hydrazin (Diphenyl-hydroxylamin) und salzsaurem Diphenyl-hydrazin.

Man stellt sich in der Reibschale ein inniges Gemisch aus 6.8 g Tetraphenyl-hydrazin und 4 g Diphenyl-hydrazin-chlorhydrat her und nimmt damit die Umsetzung in 21 Portionen zu je 0.5 g in folgender Weise vor. Die einzelnen Portionen werden in einem weiten Reagensglas mit 6 ccm Eisessig in einem Wasserbad auf 55—60° erwärmt, wobei durch tüchtiges Rühren mit dem Glasstab für möglichste Zerkleinerung der an und für sich schwer löslichen Substanzen gesorgt werden muß. Die Farbstoffbildung beginnt schon nach einigen Sekunden und ist nach 8—10 Minuten beendet, wenn nur noch wenig unverändertes Material in der äußerst intensiv gefärbten Lösung suspendiert ist. Man kühlt jetzt ab, saugt ab und gießt zum Schluß die vereinigten Farbstofflösungen in 2 l, mit wenig Salzsäure versetztes eiskaltes Wasser. Durch Zugabe von Kochsalz wird der Farbstoff, zusammen mit Diphenylamin, in zähen Klumpen ausgeschieden, die man auf einem Filter vereinigt und dann scharf trocknet. Sie werden nun mit Äther von Diphenylamin befreit, in wenig Alkohol gelöst und wie dies oben beschrieben ist, durch Zusatz von Äther und Gasolin gereinigt. Das so erhaltene Produkt, das in ganz guter Ausbeute entsteht, gleicht nach jeder Hinsicht dem durch Oxydation von Diphenylhydrazin erhaltenen Farbstoff; zur Sicherheit wurde noch ein Teil davon reduziert zu Diphenylamin und *p*-Amido-diphenylamin; beide Basen wurden, wie oben, scharf an ihren charakteristischen Reaktionen nachgewiesen.

Über den Farbstoff aus Chinon-anil und salzsaurem Diphenyl-hydrazin.

Von allen aromatischen Aminen und Hydrazinen reagieren unter den von uns gewählten Bedingungen nur die Diaryl-hydrazine mit Chinon-anil unter Bildung von Farbstoffen. Und zwar findet die Reaktion mit der freien Base gar nicht, mit dem Salz aber schon bei tiefer Temperatur momentan statt. So haben wir mit all den oben erwähnten Diaryl-hydrazinen, auch den *p*-disubstituierten, äußerst intensive, violette bis blaue Farbstoffe erhalten; genauer untersucht haben wir nur den einfachsten. Zu seiner Darstellung gibt man in

[1]) dargestellt von Hrn. A. Süßer.

einem großen Scheidetrichter zu einer eiskalten Lösung von 6.5 g salzsauren Diphenyl-hydrazins ($^{3}/_{100}$ Mol.) in 2 l Wasser + 15 ccm 7-prozentiger Salzsäure, 5.5 g Chinon-anil, gelöst in 500 ccm Äther. Die Farbstoffbildung tritt sofort ein und ist bei kräftigem Schütteln nach 5—10 Minuten beendet. Man läßt dann 1 Stunde lang absitzen, trennt die tiefviolette Lösung von der Ätherschicht, in der die feinen Flocken des Tetrazens suspendiert sind, befreit durch Zugabe von wenig reinem Kochsalz (30—50 g) von der Trübung, die das äußerst fein verteilte Tetrazen verursacht, saugt ab, nachdem eine Probe ein klares Filtrat ergeben hat, und salzt dann den Farbstoff mit mehr Chlornatrium aus. Es wird so in reinem Zustand, in fein krystallinischen, metallglänzenden Flocken erhalten, die nach dem Absaugen mit Äther und dann mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen werden. Da der Farbstoff in der ursprünglichen Lösung ziemlich rasch in ein unlösliches, grünes, emeraldinartiges Produkt verwandelt wird, muß die Operation in einem Zug ausgeführt werden.

Von dem nicht weiter gereinigten Farbsalz, das noch geringe Beimengungen von Chlornatrium enthielt, gaben (abzüglich der Asche)

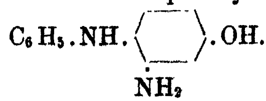
0.0813 g Sbst.: 0.2129 g CO_2, 0.0389 g H_2O. — 0.1596 g Sbst.: 14.45 ccm N (19°, 717.5 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3,HCl$.	Ber. C 71.82,	H 4.98,	N 10.45.
	Gef. » 71.42,	» 5.35,	» 9.99.

Die Löslichkeitsverhältnisse und das Aussehen dieses *p*-Oxy-*o*-chinon-anil-diphenylhydrazon-Chlorhydrats sind denen des oben beschriebenen Farbstoffes sehr ähnlich. Nur ist die Löslichkeit in Wasser bedeutend größer und die Lösungsfarbe viel blaustichiger, beinahe dem Krystallviolett ähnlich. Durch Ammoniak oder Soda wird die feurig braunrote Base erhalten, die sich in Natronlauge mit prächtig violetter Farbe löst. Wir haben also hier einen amphoteren Farbstoff vor uns mit nahezu gleicher Farbe der beiden Salzformen; das Alkalisalz ist etwas blaustichiger und zeigt im Gegensatz zum Säuresalz ein schwach ausgeprägtes Absorptionsband an der Grenze von Rot und Gelb. Aus diesem amphoteren Charakter des Farbstoffes, der uns für die Frage nach dem Zusammenhange zwischen Konstitution und Farbe von einigem Interesse zu sein scheint, geht mit Sicherheit hervor, daß das Säuresalz, wie oben angenommen, ortho-chinoide Konstitution besitzt.

Bestimmung des Oxydationswertes. Unter den gleichen Bedingungen, wie oben angegeben (0.4 g Farbstoff gelöst zu 50 ccm Alkohol), verbrauchten 0.126 g Farbstoff 5 ccm $^{1}/_{5}$-*n*. $SnCl_2$-Lösung, anstatt der berechneten 6 ccm.

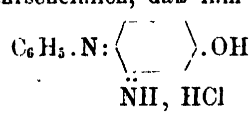
0.096 g Sbst. verbrauchten 4 ccm $^{1}/_{5}$-*n*. $SnCl_2$, anstatt 4.8 ccm.

Die Produkte der Reduktion sind **Diphenylamin** und *p*-**Oxy-*o*-amido-diphenylamin**,  Man läßt die konzentrierte, alkoholische Lösung des Farbstoffes (4 g) in eine salzsaure Zinnchlorürlösung (8 g $SnCl_2$ in 25 ccm 20-prozentiger Salzsäure) unter Kühlung mit Wasser einfließen bis zur Entfärbung. Durch einen Überschuß von Wasser wird Diphenylamin, vermischt mit seinem salzsauren Salz, in feinen Schuppen ausgefällt. Dann dampft man den Alkohol im Vakuum weg, entzinnt in der Hitze mit Schwefelwasserstoff und setzt aus dem Filtrat vom Schwefelzinn durch Natriumsulfit (zur Verhütung der Oxydation) und feste Soda die Base in Freiheit. Da sie in Wasser merklich löslich ist, salzt man schließlich mit Kochsalz aus und gewinnt so die Verbindung in krystallisierter Form und in etwa der gleichen Menge wie das Diphenylamin. Zur Reinigung wird aus Alkohol, zur Analyse nochmals aus Xylol umkrystallisiert. Die Base bildet haltbare, farblose Blätter; sie schmilzt unter Dunkelfärbung bei 170—171°; die Bräunung beginnt schon von 160° ab.

0.1585 g Sbst.: 0.4176 g CO_2, 0.0863 g H_2O. — 0.1260 g Sbst.: 16.1 ccm N (16°, 708 mm). — 0.1049 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 717.5 mm).

$C_{12}H_{12}ON_2$. Ber. C 72.00, H 6.00, N 14.00.
Gef. » 71.86, » 6.09, » 14.06, 14.30.

Die Base ist ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Holzgeist und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Xylol, mäßig in Wasser. Von Säuren und Alkalien wird sie gleichermaßen gelöst und unterliegt in beiden Lösungen der Autoxydation zu blauen Farbstoffen. Auch hier hat also das Oxydationsprodukt den Charakter eines amphoteren Farbstoffes. Es ist wahrscheinlich, daß ihm die einfache Struktur



zukommt, da es eine auffallende Ähnlichkeit mit einem Oxydationsprodukt des *p*-Amidophenols besitzt, das vor einiger Zeit von **Willstätter** und **Piccard**[1]) beschrieben worden ist. Die Leukobase dieses Farbstoffes unterscheidet sich von der unserigen nur durch das Mehr einer Hydroxylgruppe, die wahrscheinlich in der *para*-Stellung des freien Benzolkernes sitzt. Oxydationsmittel oxydieren in saurer und alkalischer Lösung zu Farbstoffen; das Säuresalz ist reinblau, das Alkalisalz mehr rotviolett.

[1]) Diese Berichte **42**, 1906 [1909].

508. Emil Fischer und Albert Göddertz: Synthese der γ-Amino-α-oxy-buttersäure und ihres Trimethylderivates.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. November 1910.)

Die von E. Fischer und G. Zemplén vor Jahresfrist beschriebene neue Methode der Herstellung von Amino-α-oxysäuren, die von ihnen zur Bereitung der δ-Amino-α-oxyvaleriansäure und der ε-Amino-α-oxycapronsäure benutzt wurde, ist auch für die Darstellung der γ-Amino-α-oxy-buttersäure recht geeignet. Am bequemsten benutzt man als Ausgangsmaterial die γ-Phthalimido-α-brom-buttersäure. Wie schon in der früheren Mitteilung [1]) kurz berichtet ist, wird diese Verbindung durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat in die γ-Phthalimido-α-oxy-buttersäure,

$$C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CH(OH).COOH$$

umgewandelt [2]). Daraus entsteht durch Kochen mit Salzsäure die schön krystallisierende γ-Amino-α-oxy-buttersäure,

$$NH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).COOH.$$

Diese unterscheidet sich von der isomeren α-Amino-γ-oxybuttersäure [3]) durch das Fehlen des süßen Geschmacks und die Unfähigkeit, in heißer, wäßriger Lösung gefälltes Kupferoxyd in größerer Menge zu lösen.

Wie zu erwarten war, verwandelt sich die Amino-oxysäure beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in ein Anhydrid, das nach seinen Eigenschaften sehr wahrscheinlich ein Pyrrolidon-Derivat ist und dem wir nach seiner Bildungsweise die Struktur

$$NH\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CO\ \cdot\ CH.OH}$$

glauben zuschreiben zu dürfen.

Durch erschöpfende Behandlung mit Jodmethyl und Alkali wird die γ-Amino-α-oxybuttersäure umgewandelt in ein stark basisches Produkt, das wir nach der Analyse des Chloraurates für das quaternäre Trimethylderivat, d. h. für das Betain halten.

---

1) E. Fischer und G. Zemplén, diese Berichte **42**, 4880 [1909].

2) Wie uns Hr. S. Gabriel privatim mitteilte, hat er die γ-Phthalimido-α-brombuttersäure auch durch Kochen mit Natriumacetat in die Oxysäure verwandeln können. Aber die Ausbeute ist weniger befriedigend und die Isolierung unbequemer, weshalb seine Versuche nicht publiziert wurden.

3) E. Fischer und H. Blumenthal, diese Berichte **40**, 109 [1907].

Wir haben den letzten Versuch ausgeführt, weil das Produkt vermutlich die Racemform des von Gulewitsch im Fleischextrakt entdeckten Carnitins ist, denn dieses ist nach den Beobachtungen von R. Krimberg[1]) und von R. Engeland[2]) ebenfalls γ-Trimethyl-α-oxy-butyrobetain, aber die optisch aktive Form.

Um die vollständige Synthese des Carnitins durchzuführen, würde es noch nötig sein, die optisch aktive γ-Amino-α-oxybuttersäure, mit deren Bereitung wir schon beschäftigt sind, dem gleichen Verfahren zu unterziehen und das so erhaltene Produkt mit dem natürlichen Carnitin zu identifizieren.

In seiner letzten Mitteilung über die Synthese der γ-Trimethylamino-β-oxybuttersäure, die gleichzeitig von A. Rollett[3]) ausgeführt wurde, führt Hr. Engeland[4]) an, daß er auch mit der künstlichen Herstellung der isomeren α-Oxyverbindung beschäftigt sei, ohne aber den eingeschlagenen Weg zu nennen. Wir bemerken deshalb, daß unsere Versuche, wie aus der vorläufigen Notiz hervorgeht, schon im vorigen Jahre begonnen haben und im wesentlichen anfangs August dieses Jahres abgeschlossen waren.

γ-Phthalimido-α-oxy-buttersäure, $C_6H_4(CO)_2N.CH_2.CH_2.CH(OH).COOH$.

Für die Bereitung der Oxysäure haben wir die γ-Phthalimido-α-brombuttersäure[5]) benutzt, die aber leichter nach dem späteren, von S. Gabriel und J. Colman[6]) beschriebenen Verfahren herzustellen ist. Die wäßrige Lösung wurde zuerst mit Calciumcarbonat gekocht; aber später haben wir gefunden, daß die Operation mit Bariumcarbonat bequemer ist, weil die freie Säure aus dem Bariumsalz leichter isoliert werden kann. Trotzdem scheint es uns nicht überflüssig, auch das erste Verfahren zu beschreiben.

Calciumsalz. 10 g γ-Phthalimido-α-brombuttersäure werden in 1.5 l kochendem Wasser suspendiert und 10 g gefälltes Calciumcarbonat in mehreren Portionen eingetragen. Nachdem die Säure unter starker Gasentwicklung in Lösung gegangen ist, wird noch 15 Minuten gekocht und vom überschüssigen Calciumcarbonat abfiltriert. Verdampft man dann die Flüssigkeit unter 15—20 mm Druck auf etwa 150 ccm, so scheidet sich das Calciumsalz krystallinisch aus. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° betrug seine Menge 8.1 g

---

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **53**, 514 [1907].
[2]) Diese Berichte **42**, 2457 [1909].
[3]) Ztschr. f. physiol. Chem. **69**, 60 [1910].
[4]) Diese Berichte **43**, 2705 [1910].
[5]) E. Fischer, diese Berichte **34**, 2902 [1901].
[6]) Diese Berichte **41**, 513 [1908], woselbst auch ältere Literatur.

oder 78% der Theorie. Die Mutterlauge gab beim wochenlangen Stehen in der Kälte noch 0.6 g. Zur Reinigung wurde das Salz in der 15-fachen Menge kochendem Wasser gelöst. Bei 0° scheidet es sich daraus nach längerem Stehen größtenteils in farblosen Drusen ab, die aus mikroskopischen, unregelmäßigen Prismen bestehen. Es enthält Krystallwasser, und zwar entspricht der Gewichtsverlust, den das lufttrockene Präparat bei 100° über Phosphorpentoxyd unter 20 mm Druck in einigen Stunden erlitt, 6 Mol. H_2O.

0.5863 g Sbst. verloren 0.0988 g H_2O. — 0.2270 g Sbst. verloren 0.0385 g H_2O.

$(C_{12}H_{10}O_5N)_2Ca + 6 H_2O$ (644.37). Ber. H_2O 16.78. Gef. H_2O 16.85, 16.96.

Das trockene Salz gab folgende Zahlen:

0.2205 g Sbst.: 0.4351 g CO_2, 0.0775 g H_2O. — 0.1852 g Sbst.: 8.7 ccm N über 33-proz. Kalilauge (19°, 753.6 mm). — 0.2500 g Sbst.: 0.0264 g CaO.

$(C_{12}H_{10}O_5N)_2Ca$ (536.27). Ber. C 53.70, H 3.76, N 5.23, Ca 7.48.
Gef. » 53.82, » 3.93, » 5.38, » 7.55.

Das Salz zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Es schmeckt bitter und ist in den indifferenten, organischen Lösungsmitteln schwer oder garnicht löslich.

Bariumsalz. 10 g γ-Phthalimido-α-brombuttersäure werden in 500 ccm kochendem Wasser suspendiert und mit 16 g gefälltem Bariumcarbonat allmählich versetzt.

Die Säure geht ebenfalls unter starkem Schäumen rasch in Lösung. Nachdem die Flüssigkeit dann noch 20 Minuten gekocht ist, wird sie filtriert und unter 15—20 mm bis auf etwa 60 ccm eingeengt. Hierbei fällt das Bariumsalz schon krystallinisch aus. Nach mehrstündigem Stehen in Eis betrug seine Menge 9.5 g oder 80% der Theorie. Die Mutterlauge gab nach langem Stehen in der Kälte noch 0.6 g. Zur Analyse wurde das Salz ebenfalls aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildete dann ein mikrokrystallinisches, farbloses Pulver. Das lufttrockne Salz scheint ebenfalls 6 Mol. Krystallwasser zu enthalten.

0.1506 g Sbst verloren über Phosphorpentoxyd bei 100° unter 20 mm 0.0221 g H_2O. — 0.1949 g Sbst. verloren 0.0286 g H_2O.

$(C_{12}H_{10}O_5N)_2Ba + 6 H_2O$ (741.65). Ber. H_2O 14.58. Gef. H_2O 14.68, 14.67.

Das trockne Salz gab folgende Zahlen:

0.1920 g Sbst.: 0.0702 g $BaSO_4$.

$(C_{12}H_{10}O_5N)_2Ba$ (633.55). Ber. Ba 21.68. Gef. Ba 21.52.

Das trockne Salz nimmt an der Luft langsam wieder etwas Wasser auf.

Um aus dem Calciumsalz die freie Säure herzustellen, löst man es in der berechneten Menge 2*n*-Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Beim Abkühlen der Flüssigkeit und Reiben der Glaswand beginnt bald die Krystallisation der γ-Phthalimido-α-oxybuttersäure. Die Abscheidung erfolgt aber unvollkommen.

Deshalb ist die Darstellung aus dem Bariumsalz vorzuziehen. Zu diesem Zweck löst man 10 g wasserhaltigen Salzes in 50 ccm heißem Wasser, fällt das Barium durch einen geringen Überschuß von verdünnter Schwefelsäure und filtriert dann in der Hitze. Beim Abkühlen der Lösung fällt der größte Teil der Phthalimido-oxybuttersäure in langen, farblosen Nadeln. Durch Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck wird eine zweite, nicht ganz so reine Krystallisation erhalten. Durch Umkrystallisieren aus der dreifachen Menge heißem Wasser unter Zusatz von wenig Tierkohle wird das Produkt ganz farblos gewonnen. Die Ausbeute an reinem Präparat betrug ungefähr 80% der Theorie.

Die an der Luft getrocknete Säure enthielt 1 Mol. Krystallwasser, das unter vermindertem Druck bei 100° über Phosphorpentoxyd entwich.

0.2249 g Sbst. verloren 0.0151 g H_2O. — 0.2307 g Sbst. verloren 0.0158 g H_2O. — 0.5406 g Sbst. verloren 0.0369 g H_2O.

$C_{12}H_{11}O_5N + 1H_2O$ (267.12) Ber. H_2O 6.74. Gef. H_2O 6.71, 6.85, 6.83.

Die getrocknete Säure gab folgende Zahlen:

0.2149 g Sbst.: 0.4552 g CO_2, 0.0846 g H_2O. — 0.1810 g Sbst.: 0.3842 g CO_2, 0.0717 g H_2O. — 0.2074 g Sbst.: 10.1 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (21°, 767.4 mm). — 0.1724 g Sbst.: 8.5 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (18°, 742 mm).

$C_{12}H_{11}O_5N$ (249.10).	Ber.	C 57.81,	H 4.45,	N 5.62.
	Gef.	» 57.77, 57.89,	» 4.41, 4.43,	» 5.62, 5.57.

Die wasserhaltige Säure schmilzt gegen 100° unter Freiwerden des Wassers. Das trockne Präparat schmolz bei 144—145° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Säure schmeckt schwach sauer und stark bitter. Sie löst sich leicht in heißem Wasser (etwa der doppelten Menge), ferner leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, dagegen schwer in Äther und kaltem Benzol.

γ-Amino-α-oxy-buttersäure, $NH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).COOH$.

Die Hydrolyse der Phthalyl-Verbindung wird am besten mit starker Salzsäure ausgeführt. Um ein aschefreies Präparat zu erhalten, ist es ratsam, die Operation in einem Platinkolben vorzunehmen. Wir haben die Phthalyl-Verbindung mit der 30-fachen Menge 25-prozentiger Salzsäure 12 Stunden im stark kochenden Wasserbade unter zeitweisem Ersatz der verdampfenden Salzsäure erhitzt. Nach guter Abkühlung wird die auskrystallisierte Phthalsäure abfiltriert, dann die Mutterlauge in einer Platinschale stark eingeengt und nach abermaligem Abkühlen die Phthalsäure wieder entfernt. Schließlich wird das Filtrat von neuem auf dem Wasserbade stark eingedampft, der Rest der Phthal-

säure mehrmals ausgeäthert und endlich die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zum Sirup konzentriert.

Um den noch anhaftenden Rest der Salzsäure zu entfernen, ist es ratsam, noch mehrmals mit Wasser einzudampfen. Der schließlich zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Sirup erstarrt beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator zu einer fast farblosen, faserigen Krystallmasse. Will man dieses Hydrochlorid umkrystallisieren, so löst man es rasch in nicht zu viel warmem Alkohol und versetzt nach dem Abkühlen mit Essigester bis zur bleibenden Trübung.

Das Salz scheidet sich dann in farblosen, manchmal wetzsteinförmigen Krystallen ab, die nach dem Trocknen unter 20 mm Druck folgende Zahlen gaben:

0.1670 g Sbst.: 0.1902 g CO_2, 0.0996 g H_2O. — 0.1504 g Sbst.: 11.75 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (17°, 744.9 mm). — 0.1901 g Sbst.: 0.1749 g AgCl.

$C_4H_9O_3N, HCl$ (155.55). Ber. C 30.86, H 6.48, N 9.01, Cl 22.80.
Gef. » 31.06, » 6.67, » 8.91, » 22.76.

Das Chloroplatinat krystallisiert aus warmem Alkohol beim Abkühlen in orangefarbenen, sehr kleinen Blättchen.

Zur Gewinnung der freien γ-Amino-α-oxy-buttersäure ist die vollständige Reinigung des Hydrochlorids überflüssig. Man löst vielmehr den von Phthalsäure völlig befreiten Sirup in Wasser, entfernt das Chlor quantitativ mit Silberoxyd und verdampft das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup. Dieser wird durch Verreiben mit Alkohol in der Siedehitze völlig zur Krystallisation gebracht. 7 g Phthalylverbindung gaben 2.4 g Aminosäure oder 77 % der Theorie. Zur Analyse wurde die Aminosäure in wenig Wasser gelöst, mit einer geringen Menge Tierkohle aufgekocht, das Filtrat wieder verdampft und durch Behandlung mit Alkohol in der Wärme wieder zur Krystallisation gebracht. Das Präparat wurde im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet und verlor dann bei 100° unter 15 mm nicht mehr an Gewicht.

0.1965 g Sbst.: 0.2913 g CO_2, 0.1305 g H_2O. — 0.1683 g Sbst.: 16.95 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (18°, 758.5 mm).

$C_4H_9O_3N$ (119.08). Ber. C 40.31, H 7.62, N 11.77.
Gef. » 40.43, » 7.43, » 11.66.

Die Aminosäure schmilzt im Capillarrohr nach vorherigem Sintern gegen 191—192° (korr.) zu einer gelbbraunen Flüssigkeit und geht dann unter Aufschäumen allmählich in das Oxy-pyrrolidon über. Sie löst sich äußerst leicht in Wasser und krystallisiert beim Verdunsten der wäßrigen Lösung in farblosen, ziemlich großen Prismen. Die Aminosäure ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol,

selbst in siedendem Alkohol löst sie sich noch recht schwer, in Äther ist sie unlöslich. Sie hat keinen ausgesprochenen Geschmack und reagiert auf Lackmus schwach sauer.

Die Aminosäure wird weder in wäßriger, noch in schwefelsaurer Lösung bei mäßiger Konzentration von Phosphorwolframsäure gefällt.

Die wäßrige Lösung nimmt beim 10 Minuten langen Kochen mit gefälltem Kupferoxyd nur sehr geringe Mengen des Metalles auf, und aus dem ganz schwach blau gefärbten Filtrat konnten wir nur die freie Aminosäure isolieren.

β-Oxy-α-pyrrolidon.

Es wird am bequemsten durch Schmelzen der γ-Amino-α-oxybuttersäure gewonnen. Der Vorgang verläuft aber nicht glatt, denn es findet gleichzeitig Bräunung statt; zu langes Erhitzen ist deshalb schädlich. Am besten hat sich folgendes Verfahren bewährt:

1 g Aminosäure wird im Reagensglas im Ölbad auf 210° erhitzt. Die Masse schmilzt unter Aufschäumen. Nach etwa 5 Minuten ist das Schäumen nahezu beendet; man erhitzt dann noch einige Minuten weiter und läßt erkalten, wobei die braune Schmelze allmählich krystallinisch erstarrt. Die Masse wird nun mehrmals mit je 10 ccm Essigester ausgekocht. Werden die vereinigten Auszüge eingeengt und die Lösung dann auf 0° abgekühlt, so scheidet sich das β-Oxy-α-pyrrolidon in farblosen Krystallen ab, die wie dünne Blättchen aussehen. Die Ausbeute betrug 0.4—0.5 g.

Der in Essigester unlösliche Teil ist dunkel gefärbt und wurde nicht weiter untersucht. Für die Analyse haben wir das Oxypyrrolidon im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1523 g Sbst.: 0.2643 g CO_2, 0.0945 g H_2O. — 0.1505 g Sbst.: 18.3 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (23°, 756.9 mm).

$C_4H_7O_2N$ (101.07). Ber. C 47.49, H 6.98, N 13.86.
Gef. » 47.33, » 6.94, » 13.73.

Das Oxy-pyrrolidon schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 85° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Es löst sich sehr leicht in Wasser und schmeckt schwach süßlich bitter. In Alkohol, Aceton und Chloroform ist es leicht, in Äther ziemlich schwer und in Petroläther sehr schwer löslich.

Ähnlich dem einfachen Pyrrolidon bildet es eine krystallisierte Quecksilberverbindung. Für ihre Bereitung kocht man die mäßig konzentrierte, wäßrige Lösung des Oxypyrrolidons 10 Minuten mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Beim Verdampfen der heiß filtrierten Flüssigkeit auf dem Wasserbade scheiden sich kurze, farblose Prismen ab, die zu kugeligen Aggregaten verwachsen sind.

Die mäßig konzentrierte, wäßrige Lösung des Oxy-pyrrolidons wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt.

Beim längeren Kochen mit 25-prozentiger Salzsäure wird das Oxy-pyrrolidon wenigstens teilweise in die Aminosäure zurückverwandelt. Wir haben diese aus der Flüssigkeit isoliert, können aber über die Ausbeute keine Angabe machen, da der Versuch nur in kleinem Maßstabe ausgeführt wurde.

Bildung des β-Oxy-α-pyrrolidons bei der Veresterung der γ-Amino-α-oxy-buttersäure.

Suspendiert man 1 g γ-Amino-α-oxybuttersäure in 10 ccm trocknem Methylalkohol und leitet unter Kühlung Salzsäure ein, so findet bald Lösung statt. Um die Veresterung zu vervollständigen, haben wir die gesättigte, salzsaure Lösung nach einstündigem Stehen unter vermindertem Druck verdampft und den zurückbleibenden Sirup nochmals in der gleichen Weise mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt. Der nun beim Verdampfen unter geringem Druck zurückbleibende Sirup wurde zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure mit trocknem Methylalkohol unter vermindertem Druck eingedampft und schließlich im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd und Natronkalk aufbewahrt, wobei eine äußerst leicht lösliche Krystallmasse entstand. Wir vermuten, daß die Krystalle, zum Teil wenigstens, das Hydrochlorid des Esters waren.

Die Masse wurde in Wasser gelöst, das Chlor quantitativ mit Silberoxyd entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft. Dieser erstarrte bald und gab bei der Extraktion mit Essigester reines β-Oxy-α-pyrrolidon.

Zur Analyse wurde das Präparat im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1473 g Sbst.: 0.2555 g CO_2, 0.0909 g H_2O. — 0.1421 g Sbst.: 17.3 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (23°, 754.9 mm).

$C_4H_7O_2N$ (101.07). Ber. C 47.49, H 6.98, N 13.86.
Gef. » 47.31, » 6.91, » 13.71.

Erschöpfende Methylierung der γ-Amino-α-oxy-buttersäure.

Wir haben das Verfahren von P. Griess[1]), das auch R. Willstätter für die Bereitung der γ-Trimethylamino-buttersäure[2]) benutzte, in Anwendung gebracht. 1 g γ-Amino-α-oxybuttersäure wurde in etwas weniger als der für 3 Mol. berechneten Menge starker Kali-

[1]) Diese Berichte 6, 586 [1873]. [2]) Diese Berichte 35, 617 [1902].

lauge gelöst, mit 3 Mol. Jodmethyl (3.6 g) und mit soviel Methylalkohol versetzt, daß völlige Lösung erfolgte. Die Mischung erwärmte sich von selbst und zeigte ganz schwachen Geruch nach Aminbasen.

Als die Lösung nach längerem Stehen schwach sauer geworden war, wurde von neuem Alkali in geringem Überschuß zugesetzt, bis die alkalische Reaktion blieb. Nun wurde neutralisiert, unter stark vermindertem Druck zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, zur Entfernung des Jods mit einem Überschuß von Silbersulfat geschüttelt, das Filtrat wiederum unter geringem Druck verdampft und der Rückstand mehrmals mit warmem, 80-prozentigem Alkohol ausgelaugt. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung blieb ein Sirup, der beim längeren Stehen im Vakuumexsiccator teilweise krystallisierte. Er enthielt γ-Trimethylamino-α-oxy-buttersäure als Sulfat und löste sich äußerst leicht in Wasser. Die wäßrige Lösung gab auch bei Gegenwart von freier Mineralsäure mit Phosphorwolframsäure einen farblosen, krystallinischen Niederschlag, der aus heißem Wasser in feinen, meist büschel- oder fächerartig verwachsenen Nädelchen krystallisierte.

Für die Analyse haben wir das Chloraurat benutzt. Es fällt aus der konzentrierten, wäßrigen, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Lösung des Sirups durch nicht zu verdünnte Goldchloridlösung als schön gelber, krystallinischer Niederschlag. Zur Reinigung wurde aus warmem Wasser unter Zusatz von sehr wenig Salzsäure umgelöst. Das Salz bildet dann gelbe, häufig lanzettförmig ausgebildete und zu Büscheln vereinigte Nadeln. Zur Analyse wurde nochmals aus der dreifachen Menge warmem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure krystallisiert und dann im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Präparat verlor unter 20 mm Druck bei 78° nicht mehr an Gewicht.

0.1815 g Sbst.: 0.0714 g Au. — 0.1932 g Sbst.: 0.1174 g CO_2, 0.0545 g H_2O. — 0.1497 g Sbst.: 3.65 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (17°, 736 mm). — 0.2261 g Sbst.: 0.2614 g AgCl.

$C_7H_{15}O_3N, HAuCl_4$ (501.18).

Ber. C 16.76, H 3.22, N 2.80, Cl 28.30, Au 39.35.

Gef. » 16.57, » 3.16, » 2.75, » 28.60, » 39.34.

Das Chloraurat hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr fängt es gegen 162° an zu sintern und schmilzt erst zwischen 175° und 176° (korr.) zu einer klaren, orangeroten Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt also erheblich höher als bei dem Salz des natürlichen optisch-aktiven Carnitins. Wir werden versuchen, die natürliche Base zu racemisieren und dann das Goldsalz mit unserem Präparat zu vergleichen.

Wird das Chloraurat in wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat unter geringem Druck verdampft, so bleibt das Hydrochlorid als Sirup zurück, der beim längeren Stehen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd krystallinisch erstarrt.

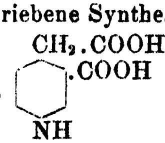
Wir haben daraus noch das Chloroplatinat hergestellt. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich und wird daraus durch Alkohol zunächst als Sirup gefällt. Wenn genügend viel Alkohol angewandt ist, krystallisiert der Sirup allmählich und bildet dann äußerst feine, mikroskopische Nädelchen. Aus der verdünnten Lösung fallen beim längeren Stehen manchmal ziemlich lange, aber ebenfalls sehr dünne Nadeln aus. Das Salz ist in absolutem Alkohol nicht löslich. Nachdem es bei 78° unter 15 mm Druck getrocknet war, schmolz es nicht ganz konstant im Capillarrohr nach vorherigem starkem Sintern gegen 216° (korr.) unter Zersetzung, was mit den Angaben über den Schmelzpunkt des Carnitin-chloroplatinats im wesentlichen übereinstimmt[1]).

Die vorstehende Synthese der γ-Amino-α-oxybuttersäure gibt unzweideutigen Aufschluß über ihre Struktur und verläuft auch von der Phthalimido-brombuttersäure an recht glatt. Aber die Gewinnung der letzteren ist ziemlich mühsam. Um einen bequemeren Weg zur Aminosäure zu finden, haben wir deshalb Versuche begonnen, den β-Chlor-propionaldehyd durch die Cyanhydrin-Reaktion in γ-Chlor-α-oxybuttersäure zu verwandeln, da diese voraussichtlich leicht in γ-Amino-α-oxybuttersäure und ihr Betain übergeführt werden kann.

504. A. Wohl und R. Maag: Aufbau-Versuche in der Cincholoipon-Reihe.

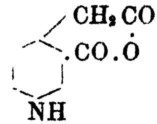
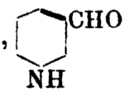
[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 7. November 1910.)

An die vor einiger Zeit beschriebene Synthese und stereochemische Spaltung der Cincholoiponsäure[2]), 

, sollten sich Versuche zur Darstellung anderer Cincholoipon-Derivate anschließen, welche statt der Carboxylgruppe, die in den Chinabasen selbst vorliegenden Substituenten am Piperidinkern besäßen und außerdem einer späteren

[1]) Gulewitsch und Krimberg, Ztschr. f. physiol. Chem. **45**, 328 [1905].
[2]) Diese Berichte **42**, 627 [1909].

Kuppelung mit dem Chinolin-Rest fähig wären, wie sie der vollständige Alkaloid-Aufbau erfordert. Es wurde zunächst angestrebt, zur Einführung der Äthylengruppe an das direkt gebundene Carboxyl des Cincholoiponsäure-anhydrids  Methyl anzulagern oder im β-Tetrahydro-pyridinaldehyd, , bzw. seinem Benzoylderivat die Aldehydgruppe mittels CH_3MgJ oder CH_2N_2 in die Ketogruppe überzuführen oder dieses Keton selbst durch direkte Kondensation analog dem Aldehyd herzustellen[1]).

Nachdem sich diese Wege als zunächst nicht gangbar erwiesen hatten, mußte ein neuer leitender Gedanke gefunden werden. Wenn es gelang, von einem doppelt ungesättigten Keton ausgehend, wie man es durch Kondensation von Acrolein und Aceton erwarten könnte, Piperidinderivate zu erhalten, so war ein wesentlicher Teil der Aufgabe, die Einführung des Äthylenrestes in die β-Stellung des Piperidins, gelöst.

Es wurde zunächst die Durchführbarkeit der angedeuteten Piperidin-Synthese an einem einfacheren Falle studiert.

Claisen hat gezeigt, daß sich Aldehyd und Aceton entsprechend der Gleichung

$$CH_3.COH + CH_3.CO.CH_3 \longrightarrow CH_3.CH:CH.CO.CH_3$$

zu einem ungesättigten Keton kondensieren. Nachdem das Verfahren zur Herstellung dieses Produktes genügend verbessert war, wurde gefunden, daß durch Addition von Natrium-cyanessigester, Abspaltung von Kohlensäure und Reduktion entsprechend der Reaktionsfolge

$$CH_3.CH:CH.CO.CH_3 \longrightarrow \underset{\textstyle CH(CN).COOC_2H_5}{CH_3.\dot{C}H.CH_2.CO.CH_3}$$

$$\longrightarrow \underset{\textstyle CH_2.CN}{CH_3.\dot{C}H.CH_2.CO.CH_3} \longrightarrow \underset{\textstyle CH_2.CH_2.NH}{CH_3.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}H.CH_3}$$

die gesuchte Piperidin-Kondensation eintritt und ein Dimethyl-piperidin entsteht.

---

[1]) Die Versuche sind teils von Hrn. Dr. Losanitsch, teils von Hrn. Dr. Hahn ausgeführt worden; die letztgenannten Versuche werden z. Zt. in Richtung auf die Synthese des Merochinens von Hrn. cand. chem. Schroth fortgesetzt. Das ganze Gebiet soll nach Abschluß dieser Arbeit im Zusammenhange beschrieben werden.

Der nächste Schritt galt der Kondensation des Acroleins mit Aceton oder Acetessigester oder Brenztraubensäureester; es gelang aber nicht, diese Vorgänge nach irgend einer Kondensationsmethode direkt zu erzielen. Die Versuche zeigten vielmehr, daß das doppelt ungesättigte Keton $CH_2:CH.CH:CH.CO.CH_3$ bezw. die gesuchten Derivate desselben, wenn überhaupt beständig, unter den Herstellungsbedingungen überaus empfindlich sind und weiter verändert werden. Nun wurde versucht, die eine äußere Doppelbindung durch Atomgruppen zu ersetzen, die das System beständiger machen, nachher jedoch, wenn der weitere Aufbau vollendet wäre, durch Abspaltung wieder die Doppelbindung zurückliefern konnten.

Das konnte erreicht werden, indem wir Äthoxy-propionacetal,

$$C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2,$$

direkt auf Acetessigester bei Gegenwart von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte einwirken ließen. So entstand in guter Ausbeute der Ketonsäureester

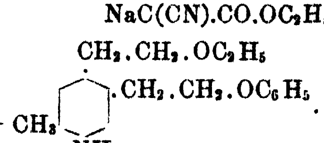
$$C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH:\underset{\displaystyle COOR}{\dot{C}}.CO.CH_3\,,$$

in dem die Gruppe $C_2H_5O.CH_2.CH_2$ — die Reserve für die zweite Äthylengruppe darstellt. Der weitere Fortgang der Untersuchung ist nun in dem Sinne gegeben, daß dieser Ester zunächst durch Kohlensäureabspaltung in das Keton $C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH:CH.CO.CH_3$ überzuführen ist und dann die bei der beschriebenen Piperidin-Synthese gewonnenen Erfahrungen und Maßnahmen auf dieses neue Keton angewendet werden.

Wenn sich, wie anzunehmen ist, in das Additionsprodukt mit Natriumcyanessigester durch Brom-phenetol, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2Br$ [1]), der Rest $C_6H_5.O.CH_2.CH_2$ an Stelle des Natriums einführen läßt, so gibt dann Kohlensäure-Abspaltung und Reduktion ein Piperidinderivat, das die für den Alkaloid-Aufbau erforderlichen Gruppen in der richtigen Stellung zueinander enthält, entsprechend der Reaktionsfolge:

$$C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH:CH.CO.CH_3 \rightarrow C_2H_5O.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle NaC(CN).CO.OC_2H_5}{\dot{C}H}.CH_2.CO.CH_3$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} C_2H_5O.CH_2\,CH_2.\dot{C}H.CH_2.CO.CH_3 \\ C_6H_5O.CH_2.CH_2.C(CN).CO.OC_2H_5 \end{array} \rightarrow$$



[1]) Vgl. Wohl und Berthold, diese Berichte 43, 2175 [1910].

Cyanessigester und β-Brompropyl-methyl-keton.

Das Äthyliden-aceton, $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$, entsteht nach Claisens Angaben über das zugehörige Oxyketon, $CH_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$, in ziemlich geringer Ausbeute. Es wurde deshalb zur Einführung des Cyanessigesters zunächst der Weg über das Bromid $CH_3.CHBr.CH_2.CO.CH_3$ dieses Alkohols eingeschlagen.

$CH_3.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$.

Zur Kondensation von Aldehyd und Aceton diente nach Claisen Cyankaliumlösung; aber es wurde nur $^1/_8$ der l. c. angegebenen Menge verwendet, dann statt des vorgeschriebenen Waschens mit Wasser das überschüssige Aceton durch vorsichtige Destillation im Vakuum abgetrieben und das Kaliumcyanid durch Zugabe von Bleinitrat gebunden; so ließ sich die Bildung hochsiedender Kondensationsprodukte stark verringern und das überschüssige Aceton wiedergewinnen. Es werden beispielsweise aus 166 g Acetaldehyd, 464 g Aceton und 3 g Cyankalium in 6 ccm Wasser 100 g Oxyketon (26% der Theorie auf Aldehyd) gewonnen und 250 g Aceton zurückerhalten, neben nur 10 g Rückstand.

$CH_3.CH(Br).CH_2.CO.CH_3$.

Zu 10 g Oxyketon (1 Mol.) in 10 ccm Äther werden unter Kühlung mit Kältegemisch tropfweise 3 ccm PBr_3 ($^1/_3$ Mol.), in Äther gelöst, zugegeben. Aus der braun gefärbten Lösung wird sogleich der Äther im gewöhnlichen Vakuum entfernt und dann im hohen Vakuum (0.5 mm) destilliert. Erhalten 10 g Destillat und 6.5 g Rückstand (darunter berechnet 2.7 g H_3PO_4). Das Destillat, im Vakuum (15 mm) nochmals fraktioniert, ergab 2.7 g zu 45°, 7.2 g zu 50—55°.

Die höhere Fraktion diente zur Analyse, die nur angenähert stimmt, da sich das Bromid beim Destillieren im gewöhnlichen Vakuum bereits teilweise zersetzt.

C_5H_9OBr.	Ber. C 36.3,	H 5.4.
	Gef. » 34.7,	» 5.6.

Zersetzung beginnt auch schon beim kurzen Stehen im verschlossenen Gefäß und führt nach wenigen Tagen die ursprünglich farblose Flüssigkeit in eine dickflüssige schwarzbraune Masse über.

$CH_3.CH[CH(CN).COOC_2H_5].CH_2.CO.CH_3$.

Das Rohprodukt der Bromierung aus 30 g Oxyketon, im hohen Vakuum destilliert, wird mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt und unter Kühlung mit Kältegemisch zur alkoholischen Suspension des Natrium-cyanessigesters zugetropft (aus 6.9 g Natrium in 140 ccm Alkohol + 33.6 g Cyanessigester), $1^1/_2$ Tage bei gewöhnlicher Temperatur belassen, genau (mit ca. 10 ccm Schwefelsäure) neutralisiert und der Alkohol im Vakuum abgedampft. Der Rückstand mit Äther ver-

setzt, filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet, liefert bei der Destillation im Vakuum:

8.3 g von 80—140°, 22.7 g von 155—160°, 9.3 g Rückstand.

Die zweite Fraktion, wieder rektifiziert, geht in der Hauptmenge bei 156—158° über (14 mm, Badtemp. 190—200°).

$C_{10}H_{15}NO_3$. Ber. C 60.91, H 7.61, N 7.10.
Gef. » 61.5, » 7.7, » 7.1.

Darstellung des Äthyliden-acetons, $CH_3.CH:CH.CO.CH_3$.

Claisen[1]) hat bereits die Kondensation von Aldehyd und Aceton mit Salzsäuregas untersucht, aber angegeben, daß sich dieser Weg zur Reindarstellung von Äthylidenaceton nicht eigne, da die Trennung von chlorhaltigen Produkten nicht gelänge. Die neueren Versuche bez. der Darstellung ungesättigter Ketone[2]) legten es nahe, auch hier Diäthylanilin zur Bindung der chlorhaltigen Nebenprodukte zu versuchen, und es gelingt in der Tat, durch zweimalige Destillation damit vollständig chlorfreies reines Äthyliden-aceton zu erhalten.

C_5H_8O. Ber. C 71.4, H 9.5.
Gef. » 71.7, » 9.8.

Fur den vorliegenden Fall ist aber diese Reinigung nicht einmal erforderlich, denn das chlorhaltige Rohprodukt erwies sich direkt zur Kondensation mit Natrium-cyanessigester vorzüglich brauchbar.

120 ccm Paraldehyd + 250 ccm Aceton werden unter Kühlung mit Kältegemisch innerhalb zwei Stunden mit 130 g gut getrocknetem Salzsäuregas gesättigt, noch im Kältegemisch in den Eisschrank gestellt und 2 Tage dort belassen; dann wird mit viel Äther verdünnt, mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum überdestilliert. Das Destillat, bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, gibt 50 g Vorlauf von 80—120° (stark chlorhaltig) und 110 g (von 120—135°) noch ziemlich chlorhaltiges Äthylidenaceton.

Das Produkt wurde vor seiner Verwendung nochmal mit einer 5-Kugelkolonne fraktioniert und die Fraktion von 120—130° zu der weiter unten beschriebenen Kondensation verwendet; infolge des Chlorgehaltes färbt sich das Präparat bald violett, ist aber sonst beständig.

Anlagerung von Cyan-essigester an Äthyliden-aceton.

Unter Kühlung im Kältegemisch läßt man 16.8 g Cyanessigester zu einer Lösung von 3.5 g Natrium in 60 g Alkohol zutropfen und zu der so erhaltenen Suspension weißer Flocken weiter 15 g (kleiner Überschuß) rohes Äthylidenaceton. Die weißen Flocken des Natriumcyanessigesters verschwinden allmählich, bis die Masse schließlich

[1]) Diese Berichte **25**, 3166 [1892].

[2]) Blaise und Maire, Bull. Soc. chim. [4] **3**, 265 [1907].

milchig aussieht. Nach halbstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Flüssigkeit mit alkoholischer Salzsäure schwach sauer gemacht, ohne Filtration im Vakuum vom Äther und Alkohol befreit, der Rückstand mit Äther aufgenommen, vom Chlornatrium abfiltriert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abblasen des Äthers im Vakuum destilliert; erhalten:

3.7 g Vorlauf 80—150°, 18.6 g 155—168° = 69 % Theorie, 3 g Rückstand.

$C_{16}H_{15}NO_3$. Ber. C 60.9, H 7.6, N 7.1.
Gef. » 61.2, » 7.9, » 7.2.

β-Methyl-δ-keto-capronitril, $CH_3.CH(CH_2.CN).CH_2.CO.CH_3$.

80 g des Anlagerungsproduktes aus Äthyliden-aceton und Cyanessigester werden unter guter Kühlung mit 120 ccm 5-fachnormaler Natronlauge zusammengegeben (das Doppelte der Theorie); das Gemisch wird sofort klar. Nach etwa 15 Minuten wird einmal ausgeäthert, dann mit 10 ccm Schwefelsäure angesäuert bis zur Bläuung von Kongopapier, und 5-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers wird bis 125° (Bad-Temperatur) im Vakuum abdestilliert, damit der Rückstand vom Wasser ganz befreit ist, und dann auf 180—200° (Bad-Temperatur) erhitzt. Die Kohlensäure-Entwicklung beginnt schon bei 160°, ist aber erst bei 180° kräftig. Nach beendeter Gasentwicklung im Vakuum destilliert, liefert die Masse 24 g Nitril (50 % der Theorie) und 16 g Rückstand, der teilweise destillierbar ist und gegen 200° übergeht. Das Nitril $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CN$ siedet unter 11 mm bei 105° (Bad-Temperatur 135°).

$C_7H_{11}ON$. Ber. C 67.2, H 8.8, N 11.
Gef. » 67.3, » 9.2, » 11.4.

Für die Darstellung in größerem Maßstabe kann die Anlagerung von Cyanessigester, Verseifung und Kohlensäure-Abspaltung in einer Operation ausgeführt werden. Zu 7 g Natrium in 80 ccm Methylalkohol gibt man unter Kühlung im Kältegemisch 37.6 g Cyanessigester, dann 30 g Äthyliden-aceton und nach einstündigem Stehen 80 ccm Natronlauge (33-proz.) + 50 ccm Wasser. Nach 20 Minuten wird die Masse zur Entfernung etwa nicht verseiften Esters einmal ausgeäthert und weiter aufgearbeitet, wie zuvor beschrieben. Man erhält so in einer Operation 17.5 g Nitril (46 % der Theorie, bezogen auf Cyan-essigester) und 12 g Rückstand.

Piperidin-Kondensation des β-Methyl-δ-keto-capronitrils.

a) Versuche zur direkten Kondensation.

9 g Nitrilester, mit wäßrigem Ammoniak (13-fachnormal) geschüttelt, gehen unter Erwärmung in Lösung; nach 5 Minuten scheiden

sich weiße Krystalle aus, und nach kurzer Zeit ist die ganze Masse zum Krystallbrei erstarrt. Filtriert und mit Wasser gewaschen, dann aus Alkohol oder Wasser umkrystallisiert, zeigt die Verbindung den Schmp. 134° und erweist sich als das aus dem Ester entstandene Amid

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH_2.CH-CH.CO.NH_2 \\ \qquad\qquad\quad\; \dot{}\qquad\;\; \dot{} \\ \qquad\qquad\;\; CH_3 \quad CN \end{array}$$; Ausbeute 80% der Theorie.

$C_8H_{12}N_2$. Ber. C 57.1, H 7.1, N 16.6.
Gef. » 57.5, » 6.1, » 17.2.

Beim zweistundigen Erhitzen des Nitrils mit Ammoniumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung oder Essigsäureanhydrid (2 Teile) und einem Tropfen Schwefelsäure blieb das Nitril fast vollständig unverändert. Es wurde dann versucht, durch Behandeln des Nitrils mit Salzsäure das Imidchlorid darzustellen und an diesem durch Erwärmung Ringschluß herbeizuführen. In 6 g Nitril ($^1/_{20}$ Mol.) wurde unter Kühlung mit Eiswasser und Ausschluß von Feuchtigkeit trocknes Salzsäuregas eingeleitet, bis $^1/_{20}$ Molekul aufgenommen war.

Die Flüssigkeit wurde beim Einleiten gelb und allmählich dicklich. Beim Erhitzen auf 100° (3 Stunden) entweicht viel Salzsäuregas, die Masse wird aber nicht dunnflussiger. Es bleiben beim Behandeln mit Eisessig 1.5 g einer weißen Krystallmasse zurück, die unlöslich in Alkohol und Äther ist, und aus Wasser umkrystallisiert, bei der Analyse Werte ergab, die fur eine Verbindung von 2 Molekülen Nitril mit 1 Molekul Salzsäure stimmen.

$2\,C_7H_{11}ON + HCl$. Ber. C 58.7, H 8.0, N 9.8, Cl 12.4
Gef. » 58.4, » 8.2, » 9.9, » 11.8.

Läßt man Salzsäuregas in der Kälte auf das Nitril einwirken, so erstarrt beim Ruhren mit dem Glasstabe die Masse krystallinisch. Die Krystalle zerfließen aber sofort bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit. Sie stellen wohl das Imidchlorid dar. Bei vorsichtiger Behandlung mit Wasser lassen sich weiße Krystalle gewinnen, die nicht mehr zerfließen und wahrscheinlich das Säureamid darstellen. Da die gewünschte Kondensation sichtlich nicht eingetreten war, wurden die Versuche nicht weiter verfolgt.

b) Reduktion des Nitrils.

Das Nitril wurde im wesentlichen unverändert zurückerhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, Zinkstaub und Ammoniak, Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure (1 Mol.), Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure, Natriumamalgam und verdünntem Alkohol. Nur mit Natrium in Methyl- und besser in Äthyl- oder Amylalkohol konnte eine Wasserstoff-Anlagerung in erheblichem Maße erzielt werden.

Natrium und Amylalkohol. 12.5 g Nitril (1 Mol.) werden in 150 g Amylalkohol gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung im Laufe von 10—15 Minuten 14 g Natrium (6 Mol.) eingetragen und siedend erhalten, bis das Natrium aufgelöst ist (ca. 3/4 Stunden). Die etwas erkaltete Masse wird vor Beginn des Erstarrens mit Äther verdünnt und mit 70 ccm Wasser versetzt. Nach dem Durchschütteln wird die ätherische Schicht abgehoben, kurze Zeit mit Kaliumcarbonat getrocknet, mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht, im Vakuum der Amylalkohol abdestilliert und der dickliche Rückstand mit wenig Wasser und Äther herausgelöst. Die ätherische Schicht, mit schwach saurem Wasser mehrmals durchgeschüttelt, enthält nur geringe Mengen nicht angegriffenen Nitrils, Polymerisationsprodukte und etwas Amylalkohol; die wäßrige Lösung wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen. Der stark wasserhaltige, ätherische Extrakt scheidet, mit wenig Kaliumcarbonat gut durchgeschüttelt, zunächst noch wäßrige Lösung ab und wird dann über festem Kaliumcarbonat getrocknet. Die Destillation des Produktes im Vakuum ergibt bei 30—60° = 2.3 g, 120—140° = 3.8 g, 140—240° = 1.8 g, Rückstand = 0.5 g. Die Ausbeute an einheitlich siedenden Produkten ist klein, und es wurde durch zahlreiche Variation der Arbeitsbedingungen umsonst versucht, sie zu verbessern. Die Menge Amylalkohol wurde verändert, ebenso die Menge des Natriums (von 4 Mol. bis auf 12 Mol. für 1 Mol. Nitril); bei Zugabe des Amylalkohols zusammen mit dem Nitril zum Natrium entstehen fast nur hochsiedende Kondensationsprodukte. Mit Äthylalkohol an Stelle von Amylalkohol erhält man noch etwas schlechtere Ausbeute an basischen Produkten.

α,γ-Dimethyl-piperidin.

Das erste Destillat (von 30—60°) von verschiedenen Darstellungen wurde vereinigt, zur Entfernung von Amylalkohol mit verdünnter Salzsäure bis zu schwach saurer Reaktion aufgenommen und 4-mal ausgeäthert, dann die wäßrige Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand mit Natronlauge versetzt und ausgeäthert. Der Ätherextrakt, mit Kaliumcarbonat und schließlich mit Bariumoxyd getrocknet und im 3-Kugelrohr bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, liefert ein einheitliches Destillat vom Sdp. 136—138° von stark piperidinartigem Geruch, das mit Salzsäuregas Nebel gibt.

$C_7H_{15}N$. Ber. C 74.30, H 13.2, N 12.3.
Gef. » 74.15, » 13.3, » 12.4.

Diese Werte stimmen genau auf ein Dimethyl-piperidin. Es ist also bei der Reduktion zunächst ein Aminoketon entstanden, das sich

früheren Erfahrungen entsprechend[1]) unter Wasserabspaltung zu einem Tetrahydropyridin kondensiert und hier zum Piperidin weiter reduziert wird. Das Dimethyl-piperidin bildet ein gut in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisierendes Oxalat.

Ätherische Lösung des Piperidins + alkoholische Lösung von Oxalsäure, Umkrystallisieren aus Alkohol. Das Oxalat schmilzt bei 134° (sintert bei 130°). Es enthält $^1/_2$ Molekül Krystallwasser und hat die Formel:

$C_9H_{17}NO_4 + {}^1/_2$ aq. Ber. C 50.94, H 8.50.
Gef. » 51.28, » 8.74.

0.5635 g Sbst.: 0.150 g CaO = 0.240 g $(COOH)_2$.

$C_9H_{17}NO_4 + {}^1/_2$ aq. Ber. $(COOH)_2$ 42.4. Gef. $(COOH)_2$ 42.5.

Wasserbestimmung (im Vakuum bei Temperatur des siedenden Äthylalkohols):

0.358 g Sbst. verlieren bei 78° 0.0142 g Wasser.

$C_9H_{17}NO_4 + {}^1/_2$ aq. Ber. H_2O 4.3. Gef. H_2O 4.0.

α,γ-Dimethyl-piperidin, das Ladenburg und Roth[2]) durch Reduktion des entsprechenden Dimethyl-pyridins gewonnen haben, siedet bei 140—142°. Die für das Chlor- und Bromhydrat angegebenen Schmelzpunkte stimmen mit unserem Befunde nicht überein. Nun enthält ein Dimethylpiperidin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, muß also in zwei racemischen Formen auftreten. In der Tat zeigt die nähere Untersuchung, daß sowohl in dem von Ladenburg und Roth, wie in dem von uns untersuchten Falle ein Gemenge der isomeren Formen vorliegt, mit deren Trennung und Identifikation Hr. Dr. Reinbeck zurzeit beschäftigt ist.

Oxyamin, $CH_3.CH(CH_2.CH_2.NH_2).CH_2.CH(OH).CH_3$.

Aus der Fraktion 120—140° (12 mm) wird bei weiterem Fraktionieren ein Körper vom Sdp. 119—120° (12 mm) erhalten, der aus dem Nitril durch Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff entstanden ist, also der Formel $C_7H_{17}ON$ entspricht. Es ist demnach der zu dem Amidoketon gehörige Alkohol.

$C_7H_{17}ON$. Ber. C 64.1, H 12.90, N 10.7.
Gef. » 64.7, » 12.44, » 10.9.

Das Oxyamin bildet ein bei 142—145° schmelzendes Oxalat.

$C_{19}H_{19}NO_5$. Ber. C 48.8, H 8.6, N 6.3.
Gef. » 49.0, » 8.7, » 6.5.

[1]) Vergl. Lipp, Ann. d. Chem. **289**, 175 und Gabriel, diese Berichte **41**, 2010 [1908].

[2]) Ann. d. Chem. **247**, 89.

Es wurde versucht, dieses Oxyamin in ein Piperidin überzuführen durch Ersatz des Hydroxyls durch Brom und intramolekulare Addition. Bromwasserstoff wirkt auf das Oxyamin erst in konzentriertester Lösung und bei einer Temperatur von 100—115° ein. 12 g Oxyamin, in 20 g Wasser gelöst, wurden im Kältegemisch mit Bromwasserstoff vollständig gesättigt und im geschlossenen Rohr während 6—7 Stunden auf 100—115° erhitzt; der stark alkalisch gemachte Rohrinhalt wurde erschöpfend ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach Abtreiben des Äthers das piperidinartig riechende Öl über Natronlauge destilliert; erhalten 7.5 g Destillat von 100—160° (gewöhnlicher Druck). Die Fraktionierung liefert 5 g vom Sdp. 140—155° und beim zweiten Male 2.5 g vom Sdp. 145—150°. Das erhaltene Produkt unterscheidet sich also von dem oben beschriebenen Dimethylpiperidin durch den 10° höheren Siedepunkt und weiter dadurch, daß es, angesäuert, Brom und Permanganat entfärbt, demnach eine ungesättigte Verbindung darstellt. Die Analyse gab Zahlen, die den oben für ein Dimethyl-piperidin berechneten nahe lagen.

$C_7H_{15}N$. Ber. C 74.30, H 13.20, N 12.3.
Gef. » 75.16, » 13.08, » 12.3.

Es ließ sich auch ein krystallisiertes Oxalat (Schmp. 150°) erhalten, das ebenfalls stark Brom entfärbte, während das Dimethylpiperidin-oxalat nicht vom Brom verändert wird. Das mehreremal aus Alkohol umkrystallisierte Oxalat gab Zahlen, die annähernd auf $C_7H_{13}N + C_2O_4H_2 + {}^1/_2$ aq stimmten; der Wassergehalt des Oxalats ist also der gleiche wie der des Dimethyl-piperidins.

$C_9H_{17}O_4N + {}^1/_2$ aq. Ber. C 50.94, H 8.5.
Gef. » 51.80, » 8.1.
$C_9H_{15}O_4N + {}^1/_2$ aq. Ber. » 51.40, » 7.6.

Wasserbestimmung (wie oben beschrieben):

0.4009 g Oxalat verlieren 0.0164 g Wasser.

$C_9H_{17}O_4N + {}^1/_2H_2O$. Ber. H_2O 4.24. Gef. H_2O 4.09.

Es liegt vermutlich eine dem Dimethyl-piperidin isomere Verbindung mit offener Kette, vielleicht in noch nicht ganz reiner Form, vor:

$CH_3.CH.CH : CH.CH_3$ (an CH: $CH_2.CH_2.NH_2$) oder $CH_3.CH.CH_2.CH : CH_2$ (an CH: $CH_2.CH_2.NH_2$)

die durch die bromwasserstoffabspaltende Wirkung des Alkalis entstanden ist. Weitere Versuche müssen zeigen, ob sich unter anderen Versuchsbedingungen der Austritt des Bromwasserstoffs in gewünschter Richtung der Piperidin-Bildung leiten und so auch das als Oxyamin erhaltene Material hierfür verwerten läßt.

Kondensation von Acrolein bezw. Äthoxy-propionacetal mit Aceton bezw. Acetessigester.

Die Kondensation des **Acroleins** mit **Aceton** ließ sich durch Einleitung von Salzsäure nicht herbeiführen, dabei entstand nur Mesityloxyd. Mittels sehr kleiner Mengen Cyankalium und bei Einhaltung tiefer Temperaturen bildet sich ein Additionsprodukt; dasselbe verwandelte sich aber sehr leicht und unter Bedingungen, deren eindeutige Vermeidung nicht sichergestellt werden konnte, in eine steife Gallerte. Aber auch wenn diese Polymerisation nicht eintrat und die Flüssigkeit sich mit Äther ohne Abscheidung verdünnen ließ, konnten aus der beim Verdunsten des Äthers im Vakuum zurükbleibenden weißen, dicklichen Masse weder durch Destillation im hohen Vakuum, noch durch Einwirkung von Bromphosphor, Thionylchlorid oder Essigsäureanhydrid (bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure) faßbare Derivate erhalten werden. Die Kondensation selbst tritt sehr leicht ein; es wurden z. B. 6.6 ccm Acrolein (1 Mol.) und 14.4 ccm Aceton (2 Mol.) auf —20° abgekühlt und mit 0.1 g Cyanid in $^1/_2$ ccm Wasser tropfenweise versetzt, wobei die Temperatur —5° nicht überschritt; die Reaktion beginnt sofort unter Erwärmen; nach einstündigem Stehen, zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur, ist der Acrolein-Geruch verschwunden.

Versuche, durch Einleiten von Salzsäure ein beständigeres Chlorid zu bekommen, führten ebenfalls nicht zum Ziele, vielmehr trat dabei Aufspaltung zu niedrigsiedenden Produkten ein.

Es wurde dann an Stelle des Acetons **Acetessigester** anzuwenden versucht. Als Kondensationsmittel dienten kleine Mengen Piperidin oder Cyankalium bei —10°; aber die entstehenden Reaktionsprodukte waren auch im hohen Vakuum nicht destillierbar.

$$C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH:\begin{array}{l}C.CO.CH_3\\ \dot{}\\ CO.OC_2H_5\end{array}.$$

5 ccm **Äthoxy-propionacetal** und 4 ccm **Acetessigester** werden gemischt, unter guter Kühlung mit einem Gemenge von 1 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Eisessig versetzt und 2—3 Tage im Eisschrank belassen. Statt konzentrierter Schwefelsäure kann auch eine Lösung von Chlorzink in Eisessig verwendet werden. Die Masse wird dann in Äther aufgenommen, zur Entfernung von Chlorzink oder Schwefelsäure mit Wasser gut gewaschen und nach Abblasen des Äthers im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge geht bei 140—160° und bei der 2. Destillation zwischen 142—144° als farblose Flüssigkeit über (11 mm Druck) und ist aus den Komponenten durch den Austritt von 2 Molekülen Alkohol entstanden. Als ungesättigte Verbindung entfärbt die Substanz lebhaft Brom und Permanganat.

0.1765 g Sbst.: 0.3967 g CO_2, 0.1363 g H_2O.
$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.68, H 8.41.
Gef. » 61.30, » 8.64.

Aus Äthoxy-propionacetal direkt mit Aceton ein Kondensationsprodukt zu fassen, ist noch nicht gelungen, doch werden die Versuche auch in dieser Richtung fortgesetzt.

Die vorstehende Untersuchung ist mit Mitteln der Jubiläumsstiftung für die deutsche Industrie ausgeführt worden, der ich auch an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringe.

505. A. Wohl und R. Maag: Zur Darstellung der Aldehyd-diacetate.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Vor einiger Zeit haben Mannich und Hâncu[1]) bei cyclischen Ketonen und Semmler[2]) bei Aldehyden mit besonders beweglichem Wasserstoff am α-Kohlenstoffatom beobachtet, daß durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei höherer Temperatur statt der normalen Diacetate oder neben diesen ungesättigte Monoacetate entstehen, die sich von den Enolformen der Ketone bezw. Aldehyde ableiten, z. B. $C_6H_5.CH_2.CHO \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.O.CO.CH_3$. Beide Autoren sehen darin ein Zeichen für die Gegenwart der tautomeren Enolform in Aldehyden und Ketonen. Wohl und Berthold[3]) haben dann ein Beispiel dafür mitgeteilt, daß diese Monoacetat-Bildung auch bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze eintritt. Schon früher war bei Gelegenheit von Versuchen, die sich auf Kondensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure durch Essigsäureanhydrid bezogen, von uns beobachtet worden, daß in gelinder Wärme dabei und noch schneller bei Gegenwart von Schwefelsäure Diacetate entstehen, und zwar leicht und mit sehr guter Ausbeute aus Aldehyden der Fettreihe, mit geringerer Ausbeute aus Phenyl-acetaldehyd und Hydratropaaldehyd. Inzwischen hatte J. J. Blanksma[4]) und besonders Wegscheider[5]) die auf Aldehyde schon öfter angewandte Methode der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eingehend studiert. Die

[1]) Diese Berichte 41, 564 [1908]. [2]) Diese Berichte 42, 584 [1909].
[3]) Diese Berichte 43, 2184 [1910]. [4]) Chem. Zentralbl. 1909, II, 1219.
[5]) R. Wegscheider und E. Späth, Wiener Monatsh. 30, 825 [1909].

Veröffentlichung der folgenden Versuche, die beim Erscheinen der Wegscheiderschen Arbeit schon abgeschlossen waren, ist daher zurückgestellt und nun auf diejenigen Punkte beschränkt worden, die noch Neues bieten.

Zunächst erscheint es bemerkenswert, daß die Aldehyde mit beweglichem Wasserstoff am Kohlenstoffatom, die bei höherer Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen in Monoacetate übergehen, bei gelinder Temperatur Diacetate bilden, ohne daß überhaupt Monoacetat dabei auftritt. Dadurch wird es überwiegend wahrscheinlich, daß die ungesättigten Acetate nicht aus in den Ketonen oder Aldehyden enthaltenen Enolformen entstehen, sondern durch Essigsäure-Abspaltung aus den Diacetaten gebildet werden:

$$C_6H_5.CH_2.CH(O.CO.CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.O.CO.CH_3 + CH_3.COOH.$$

Dafür sprechen vor allem auch die eigenen Ergebnisse Semmlers[1]), der beim Kochen von Heptanal-diacetat das Monoacetat neben Essigsäure erhielt, was weiter im Einklang steht mit den früheren Beobachtungen von Claisen[2]) über die Bildung von Vinyläthern (z. B. Oxy-crotonsäureäther aus Orthoameisensäureester und Acetessigester) durch nachträgliche Alkohol-Abspaltung der primär gebildeten Diäthoxysäureester.

Nach unseren Versuchen stellt sich die Ausbeute an Diacetat z. B. beim Acetaldehyd sehr viel hoher, als sie nach Wegscheiders Vorschrift erreichbar ist. Der Unterschied der Arbeitsweise liegt darin, daß Wegscheider die in der Fettreihe ungenügenden Ausbeuten durch Vermehrung des Essigsäureanhydrid-Überschusses hat erhöhen wollen, während ein Überschuß daran nach unseren Erfahrungen gerade hemmend[3]) wirkt. Nimmt man 1/4 mehr Aldehyd als die Reaktionsgleichung erfordert, so werden z. B. 90 % der Theorie an Acetaldehyd-diacetat statt 36 %[4]) erhalten, bei äquimol. Mengen 70 %.

γ-Acetoxy-α-ketovaleriansäure, $CH_3.CH(O.CO.CH_3).CH_2.CO.COOH$.

Äquimolekulare Mengen Brenztraubensäure, Aldehyd und Essigsäure-anhydrid werden 5 Stunden auf 100° erwärmt und direkt im

1) Diese Berichte **42**, 1162 [1909]. 2) Diese Berichte **29**, 1005 [1896].

3) Die Reaktion wird durch Wasserspuren katalysiert, ist also abhängig von dem gleichzeitigen Vorgange $(CH_3.CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2CH_3.COOH$; diese Verhältnisse sind insbesondere im Hinblick auf die Acetylierung der Cellulose eingehend studiert worden. Ich werde darüber in kurzem in Gemeinschaft mit Dr. Bugge berichten.

4) Wegscheider und Späth, Wien. Monatsh. **30**, 843 [1909].

Vakuum fraktioniert. Die Fraktion von 55—65° stellt das unter dem Einfluß der Brenztraubensäure[1]) gebildete Äthyliden-diacetat dar. Von 100—103° (12 mm) geht das acetylierte Kondensationsprodukt von Aldehyd und Brenztraubensäure über. Die Verbindung ist gesättigt, denn sie entfärbt Brom nicht. Die Acetylverbindung, wie die zugrunde liegende Oxyketosäure, sind bisher nicht dargestellt worden.

$C_7H_{10}O_5$. Ber. C 48.2, H 5.6.
Gef. » 48.7, » 5.8.

Äthyliden-diacetat.

11 g Paraldehyd (¹/₄ Mol.) werden mit 20 g Essigsäureanhydrid (¹/₅ Mol.) und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde auf 110—120° erhitzt. Das Produkt wurde im Vakuum fraktioniert; es waren 26 g des bekannten Äthyliden-diacetates entstanden. Sdp. 58° (12 mm).

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.31, H 6.85.
Gef. » 49.66, » 6.94.

Bei Verwendung äquimol. Mengen und von Acetaldehyd an Stelle von Paraldehyd wurden erhalten 20 g Äthyliden-diacetat aus 11 ccm (¹/₅ Mol.) Aldehyd. Nach 3-tägigem Stehen von 11 ccm Acetaldehyd, 20 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur hatten sich nur 14 g Äthyliden-diacetat gebildet.

Acrolein-diacetat.

Ein Gemisch von 13.2 ccm Acrolein und 20 ccm Essigsäureanhydrid (molekulare Mengen) wurde mit 1 Tropfen Schwefelsäure versetzt; es trat allmählich eine starke Erwärmung und Dunkelfärbung ein. Nach 5-stundigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde in der Fünfkugelkolonne im Vakuum fraktioniert; die Schwefelsäure war zuvor durch 0.1 g Natriumacetat abgestumpft. Es wurden 21 g des bekannten Acrolein-diacetats gewonnen, entsprechend 64 % der Theorie. Sdp. 77° (12 mm).

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.33.
Gef. » 53.04, » 6.49.

Phenyl-acetaldehyd-diacetat.

12 g frisch destillierter Phenyl-acetaldehyd (1 Mol.), 14 ccm Essigsäureanhydrid (1¹/₂ Mol.) und 1 ccm einer 4-proz. Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid wurden zusammen-

[1]) Eine ähnliche Beobachtung hat Komnenos bei Kondensationsversuchen mit Malonsäure gemacht. Ann. d. Chem. **218**, 148 [1883].

gegeben. Es trat leichte Erwärmung und allmähliche Bräunung des Gemisches ein. Nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde in Natriumcarbonatlösung gegossen, durch öfteres Durchschütteln mit frischer Sodalösung das überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt, mit Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Es gingen bis 100° 5.2 g über (darin 4.4 g Phenylacetaldehyd). Zwischen 115—140° 0.8 g, zwischen 140—148° 2.7 g Phenylacetaldehyddiacetat, Rückstand 4 g.

Die Ausbeute wurde nicht wesentlich geändert, wenn Eisessig zugegeben [1]), die Schwefelsäure-Menge noch weiter vermindert, die Standdauer verlängert, die Temperatur dabei auf 0° gehalten oder statt des Waschens mit Sodalösung direkt unter Zugabe der auf Schwefelsäure berechneten Menge Natriumacetat im Vakuum destilliert wurde.

Das Phenyl-acetaldehyd-diacetat siedet bei 147° (15 mm). Das Enolmonoacetat von Semmler siedet bei 121°. Der geringe Zwischenlauf (0.8 g), der dem Siedepunkte nach Monoacetat enthalten konnte, entfärbte nicht Brom, so daß also zu schließen ist, daß sich unter diesen Bedingungen Monoacetat überhaupt nicht bildet. Das bisher nicht beschriebene Diacetat besitzt einen sehr viel kräftigeren, an Rosen erinnernden Geruch, als der freie Aldehyd oder das Monoacetat; es wurde zur Analyse noch einmal destilliert.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.9, H 6.3.
Gef. » 65.0, » 6.44.

Acetylbestimmung: 0.2803 g wurden mit $^1/_{10}$-n. Kalihydrat in geringem Überschuß 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht, bis der Titer unverändert blieb; gef. 96.84 % der berechneten Menge Essigsäure.

Der Rückstand (4 g), bei einer Badtemperatur bis 260° im Vakuum destilliert, lieferte ein gelbes, dickliches Destillat, das teilweise krystallisierte: es wurden daraus 1 g weiße Krystalle gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Stark glänzende Blättchen.

$C_{20}H_{22}O_5$. Ber. C 70.1, H 6.4.
Gef. » 70.6, » 7.0.

Unter Zugabe von Benzol durch Kochen (1 Stunde) mit einem Überschuß von $^1/_{10}$-n. Kalilauge verseift und zurücktitriert, ergaben 0.2016 g Sbst. 90.5 % des Titers, der sich für 2 Mol. Essigsäure auf $C_{20}H_{22}O_5$ berechnet. Der Körper ist demnach wohl als ein Diacetylanhydrid aus 2 Mol. Phenyl-acetaldehyd aufzufassen, entsprechend der Formel $[C_6H_5.CH_2.CH(O.CO.CH_3)]_2O$.

[1]) Vergl. die diesbez. Erörterungen bei Nef (Ann. d. Chem. **298**, 279 [1897].

Die vorstehend mitgeteilten Versuche sind im Zusammenhang mit Arbeiten ausgefürt worden, für welche die Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie in dankenswerter Bereitwilligkeit Mittel zur Verfügung gestellt hat.

506. A. Wohl und Franz Koch: Über das Sulfanilid.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 14. November 1910.)

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin ist von Wenghöffer[1]), auf sekundäre, aromatische Amine von Robert Behrend[2]) untersucht worden; beide stellten fest, daß sich aus den tiefdunklen, harzigen Reaktionsmassen nichts anderes als Chlorierungsprodukte der angewendeten aromatischen Basen isolieren lassen. Mit sekundären, aliphatischen Aminen dagegen hat Robert Behrend (loc. cit.), mit primärem, Franchimont[3]) in normaler Reaktion symmetrisch substituierte Sulfamide erhalten, z. B. entsprechend der Gleichung:

$$4\,CH_3.NH_2 + SO_2Cl_2 \longrightarrow 2\,CH_3.NH_2, HCl + CH_3.NH.SO_2.NH.CH_3.$$

Die Reaktion von Sulfurylchlorid auf die Chlorhydrate aliphatischer Amine lieferte Sulfaminsäurechloride, z. B. $(C_2H_5)_2N.SO_2Cl$, die dann mit Ammoniak wie mit Aminen der Fett- oder Benzolreihe zu unsymmetrisch substituierten Sulfamiden kombiniert werden konnten (R. Behrend). Auf einem ähnlichen Wege hat W. Traube[4]) dann auch das symmetrische Diphenyl-sulfamid, das Sulfanilid, über das Phenyl-sulfaminsäurechlorid, $C_6H_5.NH.SO_2Cl$, dargestellt, das aus phenyl-sulfaminsaurem Kalium mit Phosphorchloriden erhalten worden war. Daß der direkte Weg vom Sulfurylchlorid aus hier versagt, hat noch neuerdings gelegentlich einer auf Anregung von Michaelis unternommenen Arbeit Pflanz[5]) bestätigt. Die Ursache liegt klar; die Dissoziation im Sinne der Gleichung $SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$, die das Sulfurylchlorid zu einem so vielfach verwendbaren Chlorierungsmittel macht, beherrscht das Reaktionsbild um so mehr, je leichter die anderen Reaktionsteilnehmer oder -erzeugnisse chloriert bezw. oxydiert werden. Man müßte aber doch die normale Säurechlorid-

[1]) Diese Berichte **10**, 441 [1876]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **16**, 448.
[2]) Ann. d. Chem. **222**, 116 [1884].
[3]) Rec. trav. chim. Pays-bas **3**, 417 [1884].
[4]) Diese Berichte **24**, 362 [1891].
[5]) Inauguraldissertation, Rostock 1909.

wirkung auch in diesem Falle mindestens nachweisen können unter Umständen, die diese Umsetzung beschleunigen und das entstandene Produkt vor weiterer Veränderung schützen.

Wie die nachstehenden Versuche zeigen, tritt in der Tat die Bildung von chlorierten und oxydierten Produkten mehr und mehr zurück, wenn man Sulfurylchlorid in passender Verdünnung allmählich auf einen großen Überschuß von Anilin zur Wirkung bringt, so daß das entstandene Sulfanilid als Anilinsalz vorliegt. Unter diesen Bedingungen können bis 60% der Theorie auf verwendetes Sulfurylchlorid an reinem Sulfanilid gewonnen werden. Daneben entstehen bei Verwendung von Äther als Verdünnungsmittel Azobenzol, bei Benutzung von Benzol blaue, mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff schmutzigbraune Farbstoffe.

Eine gewisse Basizität des Amins ist ebenso wie für die Reaktion mit Benzolsulfochlorid[1]) auch für die Sulfamidbildung mit Sulfurylchlorid notwendig. *p*-Toluidin verhält sich wie Anilin und liefert 4.4-Dimethyl-diphenylsulfamid; Nitranilin, Acetanilid, Anilinchlorhydrat werden ausschließlich chloriert, Monomethylanilin zu dunkelgrünen Farbstoffen oxydiert.

Das so bequem in beliebigen Mengen zugänglich gewordene Sulfanilid bildet ein Dinatriumsalz und eine Mono- und Diacetylverbindung. Überschüssiges Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat spaltet in der Wärme glatt in 2 Mol. Diacetanilid, $C_6H_5.N(CO.CH_3)_2$, und Schwefelsäure; bei Gegenwart freier Schwefelsäure tritt dagegen zum Teil Umlagerung der primär gebildeten Sulfaminsäure in Aminobenzolsulfonsäure ein durch Wanderung des SO_3H-Restes in den Kern. Während das Sulfanilid selbst gegen Säuren wie Alkalien von außerordentlicher Beständigkeit ist, bietet also die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat den Weg zu einem bequemen Spaltungsverfahren.

Den Unterschied zwischen acetylierten Aminen und solchen, die einen aromatischen Sulfosäurerest am Stickstoff enthalten, hat O. N. Witt dahin gekennzeichnet, daß der Benzolsulfosäure-Rest der damit verbundenen Aminogruppe einen phenolischen Charakter verleiht[2]). Das trifft, trotzdem hier zwei Amidogruppen auf einen Sulfosäurerest kommen, auch für das Sulfanilid zu. Der Zutritt der stark negativen Schwefligsäure-Gruppe macht den Stickstoff negativer, dem Sauerstoff ähnlicher, und dementsprechend reagiert die Gruppe $H[N.SO_2.]$ direkt und indirekt, d. h. auch bezüglich der Substituierbarkeit des

[1]) Hinsberg, diese Berichte **23**, 2964 [1890].
[2]) Vergl. O. N. Witt, diese Berichte **27**, 2374 [1894].

Benzolkerns vielfach wie Hydroxyl oder, was dasselbe sagt, das Sulfanilid wie Phenol. Das zeigt sich im leichten Eintritt von Brom und der Nitrogruppe in 4 bezw. 2 und 4 und in der Kupplungsfähigkeit mit Diazoverbindungen. Nitrierung läßt sich mit freiem Sulfanilid wie beim Phenol nur mit größter Vorsicht ohne stürmische Zerstörung des Molekülkomplexes durchführen; leichter ist die Reaktion bei den Acetylverbindungen zu mäßigen. Der Stellungsnachweis der Brom- und Nitroprodukte wurde mit Hilfe des oben erwähnten Spaltungsverfahrens über die Acetylverbindungen geführt.

Mit Diazoverbindungen kuppelt Sulfanilid in sodaalkalischer Lösung, wie das nach früheren Ergebnissen von O. N. Witt und G. Schmitt[1]) an Aniliden von Benzolsulfosäuren wahrscheinlich war. Der Farbstoff wird von ungebeizter Baumwolle mit gelber Farbe aufgenommen, die mit Alkali nach tiefrot umschlägt. Salpetrige Säure führt Sulfanilid leicht in Diazobenzolnitrat über; es läßt sich aber auch eine sehr zersetzliche Dinitrosoverbindung erhalten, die ihrerseits mit Naphthol unter Farbstoffbildung reagiert, ohne die Schwefelsäure abzuspalten, während bei Nitroso-acetanilid usw. Kupplung stets unter Abspaltung des Acylrestes erfolgt[2]). Eine weitere Verfolgung dieser Beobachtung auch an anderen Sulfamiden wird nicht ohne Interesse sein.

Endlich ist noch aus Sulfanilidnatrium und Jodmethyl das aus Methylanilin (vergl. oben) direkt nicht erhältliche Dimethyl-diphenyl-sulfanilid dargestellt worden, und zwar wurde sowohl mit dem Natrium- wie mit dem Silbersalz die reine *N*-Methylverbindung erhalten, während Acetanilid im letzteren Falle einen Sauerstoffester liefert.[3])

Darstellung des Sulfanilids.

110 ccm wasserfreies Anilin, mit 300 ccm über Natrium getrocknetem Äther[4]) gemischt, werden in Kältemischung gekühlt; langsam unter starkem Umschütteln werden 16.4 ccm SO_2Cl_2 in 75 ccm Äther

[1]) Diese Berichte **27**, 2372 [1894].

[2]) v. Pechmann, diese Berichte **27**, 651 [1894]; Bamberger, diese Berichte **30**, 366 [1897]; Hantzsch, Ann. d. Chem. **325**, 226.

[3]) Lander, Journ. Chem. Soc. **77**, 737.

[4]) Bei Anwendung gewöhnlichen, wasserhaltigen Äthers führt die Reaktion, wahrscheinlich unter vorübergehendem Auftreten des durch Wasser leicht zersetzlichen Sulfaminsäurechlorids, so gut wie quantitativ zu dem Anilinsalz der Phenyl-sulfaminsäure; die freie Säure wird wie folgt erhalten:

Zu 4.3 g fein gepulvertem und bei 110° getrocknetem, phenylsulfaminsaurem Kalium, das in ca. 30 ccm wasserfreiem Äther suspendiert war, werden

zugetröpfelt. Nach Zugabe ungefähr der Hälfte des Sulfurylchlorids ist die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines nicht krystallisierenden Körpers breiartig erstarrt. (Der ausgeschiedene Körper schmilzt schon bei gelinder Erwärmung. Wahrscheinlich liegt hier eine nur bei niedriger Temperatur beständige Anlagerungsverbindung vor.) Bei vorsichtigem weiterem Zugeben der SO_2Cl_2-Lösung und gutem Schütteln wird die Masse von selbst wieder flüssig. Man läßt zur Erhöhung der Ausbeute eine Nacht stehen und entfernt sämtliches Anilin durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure; dann wird der Äther vollständig abgedampft, mit der zur Bildung des Mononatriumsalzes ausreichenden Menge Lauge versetzt und die Lösung (ca. 200 ccm) aufgekocht. Es bleibt ein rotes Öl ungelöst, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und bei 68° schmilzt; es ist Azobenzol (ber. N 15.39, gef. N 15.39). Nachdem hiervon abfiltriert ist, wird durch Ansäuern das ziemlich wenig gefärbte Sulfanilid gefällt und aus Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute bis zu 29 g (60 % der Theorie).

Wird statt Äther Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff als Verdünnungsmittel verwandt, die tief dunkle Mutterlauge mit verdünntem Alkali gekocht und die abfiltrierte, dickflüssige Substanz in Chloroform gelöst, so scheiden sich beim Eindunsten kupferrote Blättchen aus, die beim Extrahieren mit Alkohol zurückbleiben. Beim Umkrystallisieren aus Benzol werden sie ziegelrot; wenige Grade unter ihrem Schmelzpunkte (239—240°) bräunen sie sich.

Die Substanz erwies sich als der von Mohr[1]) beim Erhitzen von Benzolhexachlorid mit Anilin auf 130° erhaltene Körper (Schmp. 242°), den er als Trianilo-benzol, $C_6H_3(NH.C_6H_5)_3$, auffaßt.

0.1367 g Sbst.: 0.4112 g CO_2, 0.0733 g H_2O. — 0.1102 g Sbst.: 11.8 ccm N (19.5°, 757.5 mm).

$C_{24}H_{21}N_3$. Ber. C 81.98, H 6.03, N 11.99.
Gef. » 82.04, » 6.00, » 12.28.

Das Diphenyl-sulfamid ist eine weiße Substanz (Schmp. 112°) von unangenehm beißendem Geschmack. Es krystallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, aus organischen Lösungsmitteln in oft derben Rhomboedern.

1.1 ccm konzentrierter Schwefelsäure gegeben, umgeschüttelt und einige Male aufgekocht, abgesaugt und schnell mit Äther gewaschen. Das hygroskopische Salz wird mit absolutem Alkohol (zweckmäßiger wohl mit Benzol) zweimal ausgekocht. Beim Eindunsten der filtrierten, schon an der Luft Feuchtigkeit anziehenden Flüssigkeit im Schwefelsäure-Exsiccator hinterbleibt eine feste, strahlige Krystallmasse, die früher nicht krystallisiert erhaltene Phenyl-sulfaminsäure (Schmp. 77—78°) (vergl. diese Berichte **23**, 1653 [1890]; **24**, 362 [1891]; **28**, 3160 [1895]). Dünne Nadeln, löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, schwerer in Chloroform und Ligroin; in Äther und Petroläther unlöslich.

[1]) Wiener Monatsh. **11**, 23.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt beginnt es gegen 170° unter Blaufärbung sich zu zersetzen. Diese Zersetzung wird erleichtert durch Zusatz von Eisenchlorid, Kupferchlorid und ähnlichem. Dabei wird Abspaltung von Anilin beobachtet. Es resultiert eine schmierige Masse, die rote und blaue Farbstoffe enthält. Die Analogie mit dem Verhalten des Sulfamids legt es nahe, das Auftreten von Sulfimidverbindungen[1]) als Zwischenprodukte anzunehmen:

$$n(C_6H_5.NH)_2SO_2 = (C_6H_5.N:SO_2)n + nC_6H_5.NH_2.$$

Das Sulfanilid ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem zu ca. 0.6—0.8 % löslich. In Alkohol und Äther ist es sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Ligroin sehr schwer, sonst leicht löslich. Auch von Essigsäure und konzentrierter Schwefelsäure wird Sulfanilid leicht aufgenommen. Zum Umkrystallisieren verwendet man am besten Chloroform.

0.3534 g Sbst.: 0.7504 g CO_2, 0.1576 g H_2O. — 0.2367 g Sbst.: 23.6 ccm N (16.6°, 747.5 mm). — 0.2484 g Sbst.: 0.2358 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}N_2SO_2$.	Ber.	C 58.03,	H 4.87,	N 11.29,	S 12.92.
	Gef.	» 57.91,	» 4.98,	» 11.30,	» 13.00.

Gegen verseifende Einflüsse ist das Sulfanilid, wie schon W. Traube hervorhob, sehr beständig. Längeres Kochen mit Alkalien (auch Barythydrat) und Säuren führen nur geringe Spaltung herbei. Auch durch Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 180° wurde es nicht gespalten. Umlagerung konnte auch in konzentrierter Schwefelsäurelösung trotz längeren Stehens nicht beobachtet werden.

Es wird auch als Monosalz leicht von fixen Alkalien (schwerer von Sodalösung und Ammoniak) aufgenommen und aus der Lösung schon durch Kohlensäure gefällt.

Das Dinatriumsalz ist in Alkohol löslich und krystallisiert aus der mit Benzol und Petroläther versetzten Lösung in haarfeinen, seidigen Nadeln, die Krystallalkohol enthalten.

0.334 g auf diese Weise bereiteten, im Vakuum getrockneten Natriumsalzes verbrauchten 18.6 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure (Methylorange). Die abfiltrierte Flüssigkeit enthielt Alkohol in beträchtlicher Menge. Der Verbrauch an Säure berechnet sich:

bei $C_{12}H_{10}N_2SO_2Na_2$			auf 22.5 ccm
»	«	$+ C_2H_5.OH$	» 19.7 »
»	«	$+ 2C_2H_5.OH$	» 17.4 ».

[1]) Bei einer großen Reihe von Versuchen, vom Thionylanilin durch Oxydation zu dem Phenyl-sulfimid zu gelangen, wurden entweder Derivate des Anilins, wie Acetanilid und ähnliche, und bei Anwesenheit von Wasser Anilinsulfat erhalten, oder es trat eine sehr tiefe Verfärbung auf.

Gegen Phenolphthalein verhält sich Sulfanilid wie eine einbasische Säure. Der Umschlag tritt erst allmählich ein.

0.1413 g Sbst. verbrauchten 5.6—6 ccm $^1/_{10}$-KOH, ber. 5.7 ccm.

Monoacetyl-diphenylsulfamid, $C_6H_5.N(CO.CH_3).SO_2.NH.C_6H_5$. Beim Übergießen von Sulfanilid mit der drei- bis vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure tritt Erwärmung auf, und das Sulfanilid löst sich, um beim Erkalten als Monoacetylverbindung auszukrystallisieren. Diese wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Durch Zersetzung des Anhydrids mit Wasser gewinnt man den Rest.

Das Monoacetyl-sulfanilid ist in Alkali löslich Es sintert bei 155° und schmilzt bei 158—159° unter geringer Gelbfärbung. Es krystallisiert in oft derben, rhombischen Krystallen.

0.2532 g Sbst.: 0.2061 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}N_2SO_3$. Ber. S 11.05. Gef. S 11.18.

Diacetyl-diphenylsulfamid, $C_6H_5.N(CO.CH_3).SO_2.N(CO.CH_3).C_6H_5$. Zwecks Darstellung der Diacetylverbindung erwärmt man das Reaktionsgemisch der Monoacetylverbindung 2—3 Stdn. auf 45°, wobei zu vermeiden ist, daß die Monoverbindung zu Beginn auskrystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin, in denen die Monoverbindung schwerer löslich ist, gelingt die Trennung.

Diacetyl-sulfanilid sintert gegen 159° und schmilzt unter schwacher Gelbfärbung bei 164°. Es krystallisiert in prismatischen Nadeln.

0.2989 g Sbst.: 0.2077 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{16}N_2SO_4$. Ber. S 9.65. Gef. S 9.54.

Durch die vollständige Besetzung des Sulfanilids mit Säureresten bekommt das vorher so beständige Molekül eine außerordentliche Instabilität. Der saurere Schwefelsäurerest wird von weiteren Acetylgruppen leicht verdrängt, und es resultieren Diacetanilid und freie Schwefelsäure.

Diese Spaltung geht so leicht vor sich, daß schon nach einmaligem Aufkochen von 2.5 g Sulfanilid mit 10 ccm Essigsäureanhydrid kaum noch 1 g eines Gemisches von Mono- und Diacetylverbindung erhalten werden.

Der Verlauf der Spaltung wird aber insofern kompliziert, als durch die Schwefelsäure die Umlagerung der primär entstehenden Acetyl-sulfaminsäure in Acetyl-sulfanilsäure begünstigt wird:

$$[C_6H_5.N(CO.CH_3)]_2SO_2 \longrightarrow C_6H_5.N(CO.CH_3).SO_3H \longrightarrow HO_3S.C_6H_4.NH.CO.CH_3.$$

Erhitzt man 5 g Sulfanilid, 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so beginnt bald eine Ausscheidung eines in Wasser sehr leicht löslichen Körpers, die nach etwa einer Stunde beendet ist. Durch Absaugen und Waschen mit Eisessig läßt sich der Körper von der Flüssigkeit trennen. Er wurde über Kali getrocknet und ergab 3.2 g (75 % der berechneten Menge) Acetyl-sulfanilsäure. Diese läßt sich nach Schröter[1]) aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisieren und wurde titriert.

0.198 g Sbst. verbrauchte 8.0 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH, auf $CH_3.CO.NH.C_6H_4.SO_3H + 2H_2O$ berechnet: 7.9 ccm.

Durch Verseifen des Rohprodukts mit Salzsäure unter Eindampfen ergab sich, daß sowohl *o*- wie *p*-Sulfanilsäure entstanden waren. Sowohl verwitternde Tafeln (*p*) wie nicht verwitternde Prismen (*o*) waren vorhanden.

Das bei der Reaktion entstandene Diacetanilid[2]) wurde aus der abgesaugten Mutterlauge isoliert, indem diese nach Versetzen mit der berechneten Menge Natriumacetat im Vakuum zur Trockne gedampft and der Rückstand mit gelinde erwärmtem Ligroin ausgezogen wurde. So wurden 2.15 g rohes, schon ziemlich reines Diacetanilid erhalten, 60 % der berechneten Menge (3.54 g). Nach Umkrystallisieren aus Ligroin-Benzol zeigte es den richtigen Schmelzpunkt.

Um die Umlagerung durch Schwefelsäure zu vermeiden, führt man Spaltungen von Sulfanilid-Derivaten zwecks Konfigurationsbestimmung zweckmäßig mit einem Zusatz durch, der die Schwefelsäure bindet, also indem man die Substanz mit ausreichender Menge Natriumacetat und der 3—4-fachen Menge Essigsäureanhydrid ca. 3 Minuten tüchtig kocht. Man gelangt so zu den Diacetylderivaten der den Sulfamiden zugrunde liegenden Amine, die durch partielles Verseifen leicht in Acetylverbindungen und diese wieder in die Amine übergeführt werden können.

N,*N'*-Dimethyl-diphenyl-sulfamid.

2.5 g Sulfanilid, 0.5 g in Methylalkohol gelösten Natriums, 2 ccm Methyljodid und 25 ccm Methylalkohol werden in einer Einschlußflasche einige Stunden in der Wasserbadkanone erhitzt. Das durch ausgeschiedenes Jod nur wenig gefärbte Reaktionsprodukt wird zur Trockne verdampft; in Äther aufgenommen, mit Natriumthiosulfatlösung geschüttelt und entfärbt, liefert es beim Eindunsten das Sulfomethylanilid in langen prismatischen Nadeln, die zu Tafeln auswachsen können; in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln bis auf Petrol-

---

[1]) Diese Berichte **39**, 1567 [1906].

[2]) Bistrzycki und Ulfers, diese Berichte **27**, 91 [1894].

äther leicht löslich, in kaltem Wasser nicht, in heißem unter vorherigem Schmelzen schwer löslich.

Auffallend ist sein mit dem isomeren *p*-Sulfo-toluidid so gut wie zusammenfallender Schmp. 96—97°. Jedoch weist die starke Depression des Mischschmelzpunktes (ca. 30°) unzweideutig die Verschiedenheit nach.

0.1940 g Sbst.: 17.4 ccm N (20.2°, 761.5 mm). — 0.1655 g Sbst.: 0.1418 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{16}N_2SO_2$. Ber. N 10.15, S 11.61.
Gef. » 10.28, » 11.76.

Die Darstellung des zum normalen Sulfomethylanilid isomeren Sauerstoffäthers gelang nicht. Vielmehr ergab das Schütteln von 1 g Sulfanilid mit 2 g Silberoxyd und 1.2 ccm Jodmethyl in 30 ccm Methylalkohol nach Beendigung der schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell verlaufenden Reaktion ebenfalls die vollständig einheitliche *N*-Verbindung, und zwar ein noch reineres Produkt als das in der Hitze über das Natriumsalz dargestellte. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte keinen Unterschied.

Nitrosierung.

Zu Sulfanilid, das durch Fällung mit Säure aus alkalischer Lösung in mikroskopischen Krystallen erhalten war, wurde in essig- oder salzsaurer Suspension unter Eiskühlung überschüssige Natriumnitritlösung gegeben. Es löste sich allmählich auf. Erleichternd wirkte ein Zusatz von wenig Äther, wodurch das sehr geringe Lösungsvermögen des Wassers vergrößert wurde. Die Lösung zeigte mit Bariumchlorid starke Bariumsulfat-Fällung und ergab mit alkalischer *β*-Naphthollösung versetzt sofort Benzol-azonaphthol (Schmp. 132°).

Es wurde nun eine absolut-ätherische N_2O_3-Lösung (ca. 1.5-*n*.) hergestellt, die mit Anilinchlorhydrat eingestellt wurde. Das N_2O_3, aus arseniger Säure und rauchender Salpetersäure gewonnen, wurde durch Erwärmen mit arseniger Säure von mitgerissenen Salpetersäure-Dämpfen befreit und mit Calciumnitrat getrocknet.

Das 1.3-fache der berechneten Menge wurde unter Feuchtigkeitsausschluß zu einer absolut-alkoholischen Lösung des Sulfanilids gegeben. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung weißer, gut ausgebildeter Krystalle, die im Schmelzröhrchen bei 81° explodierten und sich als Diazobenzolnitrat erwiesen. Auch mit Amylnitrit in ätherischer oder Chloroform-Lösung wurde diese Ausscheidung beobachtet.

Durch direktes Einleiten von N_2O_3 in die absolut-ätherische Lösung des Sulfanilids (starke Kühlung, Ausschluß von Feuchtigkeit) entstand zunächst eine geringe Fällung eines weißen, sehr hygroskopischen Körpers, der, schnell abgesaugt und auf Tonteller gestrichen, im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck aufbewahrt wurde. Er hielt sich relativ lange und explodierte im Röhrchen bei 73—74°. Beim Aufbewahren in Glasgefäßen trat Zersetzung ein. Dieselbe Substanz fiel dann aus der Mutterlauge beim Stehen in Eis langsam aus, so daß man nach einander kleine Mengen davon abfiltrieren konnte; sie muß eine Dinitrosoverbindung darstellen, denn eine Mononitrosoverbindung müßte bei der Spaltung Phenyl-sulfaminsäure oder eine Sulfanilsäure liefern, während sich nur Schwefelsäure nachweisen ließ. Da die Zersetzlichkeit eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren verbot, wurden die Krystalle direkt zur Schwefelbestimmung verwendet; eine Stickstoffbestimmung ließ sich mit der stark explosiven Substanz nicht ausführen.

0.1334 g Sbst.: 0.0918 g $BaSO_4$.

$[C_6H_5.N(NO)]_2SO_2$. Ber. S 10.47. Gef. S 9.45.

Kondensation des Sulfo-nitroso-anilids mit β-Naphthol.

In einem kleinen Rundkölbchen wurde Sulfanilid in Äther oder Chloroform gelöst (etwa 1 g in 10 ccm Flüssigkeit) und unter guter Kühlung, bis ein geringer Überschuß gerade bemerkbar war, N_2O_3 eingeleitet. Dazu wurde immer noch unter Kühlung die berechnete Menge (2 Mol.) β-Naphthol auf einmal gegeben und nach einigem Umschütteln zuerst in Kältemischung, dann bei gewöhnlicher Temperatur 1—2 Tage stehen gelassen.

In der Chloroformlösung hatten sich alsdann Wassertropfen abgeschieden, die Kongopapier ganz gering bläuten und ein wenig Schwefelsäure enthielten. Ohne Rücksicht auf Ausscheidungen wurde an der Luft abgedunstet. Es hinterblieb ein dickflüssiger, fast schwarzer Rückstand, der mit kalter, verdünnter Kalilauge behandelt, unter Hinterlassung von Benzolazonaphthol in der Hauptmenge in Lösung ging; aus der filtrierten, tief schwarzbraun gefärbten Lösung fällt mit Säuren die schwefelhaltige Substanz amorph aus.

Da in diesem Falle die Alkalilöslichkeit darauf beruhen konnte, daß Umlagerung zu einer p-Nitrosoverbindung und Bildung eines Azomethinfarbstoffes,

$$(C_{10}H_6O):N.C_6H_4.NH.SO_2.NH.C_6H_4.N:(C_{10}H_6O),$$

eingetreten war, so wurden die Versuche mit einem p-substituierten Sulfanilid fortgesetzt, bei dem diese Möglichkeit als ausgeschlossen gelten konnte. Es wurde das weiter unten beschriebene 4.4'-Dibrom-sulfanilid in absoluter ätherischer L"sung mit N_2O_3 behandelt und mit β-Naphthol, wie oben geschildert, versetzt. Die Kondensation verlief ganz analog. In ätherischer Lösung hatte sich eine Abscheidung von Brombenzol-azonaphthol gebildet. Die eingedunstete Masse wurde mit ungefähr der berechneten Menge Alkali

behandelt. Die schwefelhaltige, fast schwarze Substanz löste sich leicht darin. Durch Abfiltrieren und Ausäthern wurde das Brombenzol-azonaphthol entfernt. Überschüssiges Naphthol wurde nicht bemerkt. Beim Versetzen mit Säure und Ausäthern erhielt man eine rotbraune Lösung, die beim Verdunsten, zuerst an der Luft, dann im Vakuum, nach längerem Stehen erstarrte.

Die Substanz konnte nicht umkrystallisiert werden und deshalb wurde das Rohprodukt, das schon bei gelinder Erwärmung erweicht und in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester leicht löslich ist, direkt analysiert.

0.2078 g Sbst.: 0.4215 g CO_2, 0.0718 g H_2O. — 0.3766 g Sbst.: 17.8 ccm N (17.1°, 769.5 mm). — 0.3731 g Sbst.: 0.1340 g AgBr und 0.0868 g $BaSO_4$.

Gef. C 55.33, H 3.87, N 5.57, Br 15.29, S 3.20.

Der die Schwefligsäure Gruppe enthaltende Azofarbstoff, $(C_{10}H_6O):N.N.(C_6H_4Br).SO_2.(C_6H_4Br)N.N:(C_{10}H_6O)$, würde 4.5 % Schwefel erfordern, andererseits aber stehen die Werte für Stickstoff, Brom und Schwefel ziemlich genau in dem durch diese Formel verlangten Verhältnis von 4 : 2 : 1. Natürlich erlaubt dieses vorläufige Ergebnis kein abschließendes Urteil, es scheinen aber doch danach die Nitrosoverbindungen von Sulfamiden im Gegensatz zu den bisher untersuchten Acylnitrosoverbindungen unmittelbarer Kupplung ohne Abspaltung des Säurerestes fähig zu sein, und da dies für die Chemie der Diazoverbindungen nicht ohne Interesse wäre, soll die Frage an einfacheren aromatischen Sulfamiden (zunächst *p*-Nitrophenyl benzolsulfamid) weiter geprüft werden.

Kupplung des Sulfanilids mit diazotiertem *p*-Nitranilin.

In sodaalkalischer Lösung wurde mit 2 Mol. diazotiertem Nitranilin ein in feiner Verteilung gelber, in trocknem Zustande tief schwarzbrauner Farbstoff erhalten; dieser löst sich schwer mit gelber Farbe in Wasser und ist gegen Kochen beständig. Er zeigt eine bedeutende Farbvertiefung nach Rot beim Zufügen von Lauge, nicht von Sodalösung. Behandelt man mit solcher alkalischen Lösung, der ein wenig Glaubersalz zugefügt ist, ungebeizte Baumwolle, so wird diese rot angefärbt. Mit Wasser gewaschen, verblaßt die Farbe zu einem blassen Gelb, beim Anfeuchten mit Lauge tritt jedoch die ursprüngliche Farbe wieder auf. Baumwolle wird also direkt gefärbt.

Nitrierung mit rauchender Salpetersäure.

Der Eintritt der Nitrogruppe in das Sulfanilid erfolgt sehr leicht, aber ebenso leicht tritt auch bei Abwesenheit von Wasser, also bei Anwendung von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure als Verdünnungsmittel, ein tiefgehender Zerfall des Sulfanilids ein, der in Eisessig zu dunkel gefärbten Produkten führt.

Nur durch Eintragen in rauchende Salpetersäure wurde ein reines Produkt erzielt, und zwar verlief die Reaktion bei Anwendung der Mono- und Diacetylverbindung am glattesten.

In 10 ccm rauchende, mit Eis gekühlte Salpetersäure werden langsam in sehr kleinen Portionen 7.5 g Mono- oder Diacetylsulfanilid eingetragen; beim Zusammenbringen größerer Portionen tritt leicht Feuererscheinung auf. Bei vorsichtigem Arbeiten lösen sich etwa die ersten 5 g des Eingetragenen glatt auf, ohne daß die Farbe der Salpetersäure stark dunkelt. Nach längerem Stehenlassen werden die rein weißen, gut ausgebildeten Prismen durch ein Asbestfilter abgesaugt. Aus dem Niederschlage beim Eingießen des Filtrats in Wasser ließen sich weitere einheitliche Körper nicht isolieren.

Die abgesaugten Krystalle (1.1 g) stellen das 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfamid dar, unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol, Ligroin und Petroläther, löslich in Essigester, Aceton und Eisessig; von Pyridin wird es unter Braunfärbung gelöst. Wasser und wasserhaltige Lösungsmittel färben sich beim Kochen damit gelb, dabei tritt Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelsäure ein; Schmp. 183°.

Zur Analyse dienten direkt die mit Alkohol ausgekochten Krystalle.

0.1388 g Sbst.: 23.7 ccm N (19.0°, 759.5 mm). — 0.2056 g Sbst.: 0.1134 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_8N_6SO_{10}$. Ber. N 19.66, S 7.48.
Gef. » 19.61, » 7.57.

Um die Stellung der Nitrogruppen zu bestimmen, haben wir die geringe, noch zur Verfügung stehende Substanzmenge (ca. 0.1 g) mit der ungefähr gleichen Menge Natriumacetat gemischt und mit 1 ccm Essigsäureanhydrid einige Minuten lang heftig gekocht. Bei vorsichtigem Zersetzen des Anhydrids krystallisierte in gelben Nadeln ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 109° schmolz [$C_6H_3(NO_2)_2^{2.4}.N(COCH_3)_2$, Schmp. 113°] [1]) und nach dem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure den Schmp. 178° zeigte (2.4-Dinitranilin 181°).

Nitrierung in konzentrierter Schwefelsäure.

5 g Sulfanilid, in 20 ccm Schwefelsäure gelöst, stark abgekühlt, tropfenweise mit einem Gemisch von 2 ccm (ber. 1.66) rauchender Salpetersäure in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und eine Nacht im Eisschrank aufbewahrt, lieferten eine allmählich erstarrende

[1]) Ulffers, von Janson, diese Berichte 27, 93 [1894].

Masse, die beim Eingießen in Wasser auch nach der Neutralisation in der Hauptmenge gelöst blieb. Die Lösung wird zur Trockne gedampft und das gepulverte Material im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Daraus scheidet sich beim Eindampfen ein gelbes Salz aus, das, aus Wasser umkrystallisiert, sich als Natriumsalz der Nitranilin-sulfonsäure erwies.

Die durch Spaltung gebildete Nitro-sulfaminsäure geht also beim Stehen infolge der umlagernden Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure in Nitro-sulfanilsäure uber.

0.2313 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0676 g Na_2SO_4.

$C_6H_5N_2SO_5Na$. Ber. Na 9.59. Gef. Na 9.48.

Da in der 2-Nitro-anilin-4-sulfosäure nach P. Fischer durch Behandeln mit konzentrierter Salzsäure Schwefelsäure abgespalten wird, wurde eine Probe mit Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. In dem Reaktionsprodukt konnten freie Schwefelsäure und *o*-Nitranilin (Schmp. 71°) neben viel unzersetzter Substanz nachgewiesen werden.

Die Reduktion der Nitro-sulfanilsäure mit Zinnchlorur lieferte eine Lösung, deren Farbenreaktionen sowohl auf die Gegenwart von *o*- wie von *p*-Diamin deuteten; es liegt also wohl ein Gemenge der Säuren NH_2, NO_2, SO_3H : 1.2.4 und NH_2, SO_3H, NO_2 : 1.2.4 vor.

4.4'-Dibrom-diphenyl-sulfamid.

2.5 g Sulfanilid werden in 30 ccm Chloroform oder Benzol gelost und 1 ccm Brom hinzugegeben. Es entweichen Ströme von Bromwasserstoff, und bei Sonnenlicht wird die Lösung bald klar gelb. Nach Abdunsten des Losungsmittels wird die Substanz durch Umkrystallisieren gereinigt. Sie löst sich nicht in kaltem, schwer in heißem Wasser, aus dem sie zunächst wieder ölig ausfällt. Die aus Chloroform und Benzol krystallisierenden Nadeln enthalten Krystall-Chloroform (-Benzol), das man durch mehrmaliges Umlösen aus Äther entfernt. So behandelt, bildet die Substanz Tafeln, Schmp. 124—125°.

0.2645 g Sbst.: 0.2485 g AgBr, 0.1597 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{10}N_2Br_2SO_2$. Ber. Br 39.39, S 7.90.

Gef. » 39.99, » 8.29.

Bei der Spaltung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde eine Monoacetylverbindung rein dargestellt.

Sie zeigte aus Wasser umkrystallisiert Schmp. 167—168° (*p*-Brom-acetanilid, Schmp. 167—168°). Durch Eindampfen mit Salzsäure wurde daraus das Chlorhydrat des *p*-Bromanilins gewonnen, Schmp. 63°.

2.4.4'-Tribrom-diphenyl-sulfamid.

Der Eintritt eines dritten Atoms Brom erfolgt noch ziemlich glatt, weitere Bromsubstitution aber ungemein schwer. Trotz längeren Stehens und mäßigen Erwärmens blieb von 5 g Sulfanild in 50 g Chloroform von den angewandten 4 ccm (8 Mol.) Brom ein großer Teil unverbraucht. Dieses wurde durch Schütteln mit Thiosulfatlösung entfernt, das Chloroform verdunstet. Die zunächst ölige Substanz erstarrte bald krystallinisch. Sie wurde aus Benzol umkrystallisiert und zeigte abgestumpfte, tetragonale, recht undeutlich ausgebildete Pyramiden (Schmp. 143°). Ausbeute 85 %. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, Essigester, Äther, Aceton, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Ligroin, fast unlöslich in heißem Wasser.

Die Analyse und Konfigurationsbestimmung erwies, daß 2.4.4'-Tribrom-diphenyl-sulfamid vorlag.

Aus dem Gemenge von Mono- und Dibrom-mono- und -diacetylverbindungen konnte *p*-Brom-acetanilid isoliert werden. Zur weiteren Kennzeichnung diente die Eigenschaft des Dibromanilins, ein beim Erhitzen sich zersetzendes Chlorhydrat zu geben. Auf diese Weise gelang es leicht, sowohl 2.4-Dibrom-anilin, Schmp. 79° (79.5°), wie *p*-Brom-anilin, Schmp. 65° (66.4°) nachzuweisen.

Sulfo-*p*-toluidid, 4.4'-Dimethyl-diphenyl-sulfamid.

32 g *p*-Toluidin und 50 ccm Chloroform werden unter guter Kuhlung mit 4.2 ccm SO_2Cl_2 in 15 ccm Chloroform langsam versetzt. Beim Zutröpfeln tritt jedesmal eine tiefe Dunkelfärbung auf, die nach kurzem Stehenlassen einem rotgelben Ton Platz macht. Zum Schluß wird auf dem Wasserbade erhitzt. Die Isolierung des Sulfotoluidids erfolgte analog der des Sulfanilids. Ausbeute: 7.5 g, 55 % der Theorie. Zur Reindarstellung wird es zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff und für die Analyse aus Ligroin umkrystallisiert: farblose, prismatische Nadeln, die bei 96—97°, also tiefer als Sulfanilid (112°), schmelzen, in Wasser ein wenig leichter löslich als dieses; die Lösung reagiert sauer. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich.

0.1712 g Sbst.: 0.1430 g $BaSO_4$. — 0.1709 g Sbst.: 15.6 ccm N (20.8°, 751.5 mm).

$C_{14}H_{16}N_2SO_2$. Ber. N 10.15, S 11.61.
Gef. » 10.32, » 11.47.

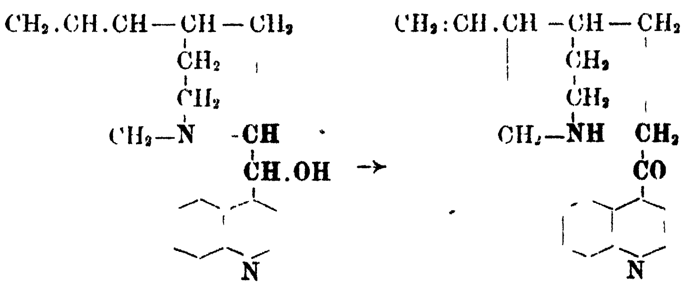
507. Paul Rabe: Über einen eigenartigen Zusammenhang zwischen Stärke und Wirkung von Säuren, nach Versuchen von Andrew Mc. Millan.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. November 1910)

Die Untersuchungen von Biot, Wilhelmy und Ostwald über die *Inversion des Rohrzuckers* und über die *Verseifung des Essigsäuremethylesters* haben einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Stärke einer Säure und ihrer chemischen Wirkung aufgedeckt. Die Geschwindigkeit jener hydrolytischen Reaktionen wird nämlich durch die Gegenwart von Säuren beeinflußt, und zwar so beeinflußt, daß die Aufnahme von Wasser um so mehr beschleunigt wird, je »stärker« die betreffende Säure, oder — im Sinne moderner Theorien gesprochen — je großer ihre Dissoziationskonstante ist.

Diesen typischen Beispielen der »katalytischen« Wirkung von Säuren wird im Folgenden die *Umlagerung von Cinchonin in Cinchonicin* (Cinchotoxin) gegenübergestellt. Man formuliert[1]) heute diese von Pasteur aufgefundene und von v. Miller und Rohde näher charakterisierte Reaktion[2]) in folgender Weise:



Es handelt sich also um die Isomerisierung eines 1.2-Hydramins zu einem basischen Keton unter Lösung einer Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung und unter Umstellung zweier Wasserstoffatome.

---

[1]) Rabe, Ann. d. Chem. **350**, 180 [1906]; **364**, 330 [1909]; **365**, 353 [1909]. Hier findet sich auch die altere Literatur zusammengestellt.

[2]) Zur Darstellung von Cinchonicin erhitzte Pasteur, Compt. rend. **37**, 110 [1853], Cinchonin in Form seines Sulfats unter Zusatz von etwas Wasser; nach einer Beobachtung von Hesse, Ann. d. Chem. **166**, 276 [1873], fuhrt auch das Erhitzen des freien Alkaloides mit Glycerin auf 180° oder besser noch auf 210° zum Ziele; v. Miller und Rohde, diese Berichte **28**, 1064 [1895], endlich kochten das Cinchonin mit verdünnter Essigsäure.

Die Ausführung der unten beschriebenen Experimente, zu denen die orientierenden Vorversuche von mir schon vor Jahren angestellt worden sind, hatte Hr. Andrew Mc. Millan übernommen. Die Resultate der Versuchsreihen sind in Form einer Tabelle angeordnet.

Zu den einzelnen Versuchen wurden je 9 g Cinchonin und 5 Äquivalente der betreffenden Säure mit 108 ccm Wasser im Rohr in einer Wasserbadkanone (Temp. 98°) bestimmte Zeiten erhitzt. Die Aufarbeitung[1]) gestaltete sich so, daß die erkaltete Lösung mit Natronlauge übersättigt und die dabei gewonnene alkalische Flüssigkeit 2-mal mit je 100 ccm Äther durchgeschüttelt wurde.

Die ätherische Lösung blieb 48 Stdn. über Kaliumcarbonat stehen, wobei gelöstes Cinchonin auskrystallisierte. Das Filtrat wurde schließlich eingedampft und der Rückstand im Vakuumexsiccator so lange behandelt, bis zwei auf einander folgende Wägungen das gleiche Gewicht (bis zur 3. Dezimale) gaben.

Säure	Disso-ziations-konstante	Isolierte Menge Cinchonicin nach Erhitzen während		
		8 Stdn.	16½ Stdn.	50 Stdn.
Salzsäure				nichts
Oxalsäure			0 368	1.540
Weinsäure	0.097	3.472	3.908	7.070
Ameisensäure	0.0214	3.111	5.341	7.173
Phosphorsäure		2.472	6.475	7.185
Bernsteinsäure	0.0066	5.675	6.037	7.279
Essigsäure	0.0018	7.258	7.818	8.222

Trotz kleiner Unregelmäßigkeiten[2]), die auf das Konto der benutzten Trennungsmethode zu setzen sind, fällt ein gesetzmäßiger Zusammenhang ohne weiteres in die Augen: *die Geschwindigkeit der Umlagerung von Cinchonin in Cinchonicin steigt nicht wie bei den eingangs erwähnten Reaktionen, sondern fällt mit der Dissoziationskonstante der angewandten Säuren.*

Da die Untersuchung fortgesetzt und auf andere 1.2-Hydramine ausgedehnt wird, so soll der Versuch einer Erklärung dieses verschie-

[1]) Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit von Cinchonin und Cinchonicin in Äther: jene Base ist sehr schwer, diese spielend löslich in Äther.

[2]) Die Vorgänge polarimetrisch zu verfolgen, war leider wegen der Verfärbung der Lösungen nicht möglich.

denartigen Zusammenhanges zwischen Stärke und Wirkung von Säuren mit Hilfe der Ionentheorie und der Lehre vom Wechsel der Valenz (Sauerstoff zwei- und vierwertig, Stickstoff drei- und fünfwertig) auf später verschoben werden.

508. Martin Freund und Edmund Speyer: Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thebain, Morphin und dessen Äther.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Bei Versuchen, das Thebain, $C_{19}H_{21}NO_3$, zu oxydieren, haben wir schon vor längerer Zeit[1]) beobachtet, daß das Alkaloid beim Digerieren mit 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd in Lösung geht und dann auf Zusatz von Salzsäure ein Chlorhydrat, $C_{19}H_{21}NO_4.HCl$, liefert.

Da die neue Substanz mit schwefliger Säure wieder in das Thebain zurückverwandelt wird, so ist sie zu der Klasse der Aminoxyde zu zählen und ihre Bildung folgendermaßen zu formulieren:

$$\underset{\text{Thebain}}{\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!>\!C_{16}H_{12}O>N.CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Thebainoxyd.}}{\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\!>\!C_{16}H_{12}O>N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O\end{matrix}}$$

Ebenso wie Thebain lassen sich auch Morphin und seine Äther das Kodein (Methylmorphin) und Dionin (Äthylmorphin) durch Wasserstoffsuperoxyd leicht in die Aminoxyde

$$C_{17}H_{19}NO_4 = \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!>\!C_{16}H_{14}O>N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O\end{matrix}, \text{ Morphin-oxyd}$$

$$C_{18}H_{21}NO_4 = \begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\!>\!C_{16}H_{14}O>N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O\end{matrix}, \text{ Kodein-oxyd}$$

$$C_{19}H_{23}NO_4 = \begin{matrix}C_2H_5O\\HO\end{matrix}\!>\!C_{16}H_{14}O>N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\O\end{matrix}, \text{ Äthylmorphin-oxyd}$$

überführen.

Während die meisten Aminoxyde in saurer Lösung Jodkalium unter Jodabscheidung zersetzen, zeigen die von uns erhaltenen Basen eine bemerkenswerte Beständigkeit. Sie bilden Jodhydrate, die sich aus Wasser ohne Zersetzung krystallisieren lassen und Stärkelösung

[1]) Vergl. Ztschr. f. angew. Chem. **1909**, 2472.

— auch bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Eisensulfat — nicht bläuen.

Von Interesse ist ferner das physiologische Verhalten der neuen Substanzen. Während die Alkaloide der Morphiumgruppe, wie bekannt, schon in geringer Quantität außerordentlich intensive Wirkungen im Organismus hervorrufen, sind die neuen Substanzen, wie Hr. Prof. Dr. Heinz in Erlangen festgestellt hat, nahezu unwirksam. Obwohl durch die Anlagerung von Sauerstoff an den Stickstoff der Alkaloidkomplex nur ganz unwesentlich modifiziert wird, so ist diese geringfügige Änderung dennoch ausreichend, um die Aufnahme der Körper durch die Nervensubstanz und dadurch deren Wirksamkeit zu verhindern. Auch vermag der Organismus anscheinend nicht, das an den Stickstoff angelagerte Sauerstoffatom — welches durch chemische Agenzien so leicht entfernt wird — zu reduzieren, sonst müßte die charakteristische Alkaloidwirkung, wenn auch verzögert, eintreten. Auffällige Änderungen der physiologischen Wirkungen sind schon früher von anderen Forschern beim Übergang von Methylpiperidin, Brucin und Strychnin in die entsprechenden Aminoxyde beobachtet worden.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Oxyde des Morphins und Kodeins erhielten wir Sulfosäuren, mit deren Studium wir zurzeit noch beschäftigt sind.

Thebain-oxyd, $C_{19}H_{21}NO_4$.

5 g Thebain wurden mit 5 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade unter beständigem Rühren so lange erhitzt, bis die stark schäumende Masse sich in eine klare Lösung verwandelt hatte. Die gelbgefärbte Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf bald Abscheidung des Chlorhydrats in Krystallen erfolgte. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus der Lösung in heißem Alkohol scheidet sich das Salz in verfilzten, farblosen Nadeln ab, welche bei 238—239° unter Zersetzung schmelzen. Auch aus Wasser läßt es sich krystallisieren.

0.2027 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.4675 g CO_2, 0.1145 g H_2O. — 0.2000 g Sbst.: 0.2667 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{19}H_{21}NO_4$, HCl.	Ber. C 62.7,	H 6.05,	OCH_3	17.05.
	Gef. » 62.9,	» 6.27,	»	17.59.

Eine wäßrige Lösung des Chlorhydrats wurde mit Soda versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb die Base als zähflüssiger Rückstand, der mit Äther verrieben, fest wurde und unscharf gegen 80° schmolz. Als die Lösung des Chlorhydrats in wäßriger, schwefliger Säure gelinde erwärmt und dann

mit Ammoniak gefällt wurde, ließ sich aus dem Niederschlag Thebain vom Schmp. 193° isolieren.

Morphin-oxyd, $C_{17}H_{19}NO_4$.

20 g fein pulverisiertes Morphin wurden längere Zeit mit 20 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade digeriert, wobei, ohne daß völlige Lösung einzutreten braucht, Übergang in das Aminoxyd stattfindet. Das abgesaugte Produkt, welches sowohl in Alkohol als auch in Wasser schwer löslich ist, wird am besten aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und daraus in kleinen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 274—275° erhalten.

0.1921 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.4810 g CO_2, 0.1123 g H_2O.

$C_{17}H_{19}NO_4$. Ber. C 67.77, H 6.31.
Gef. » 68.20, » 6.49.

In Ligroin, Aceton, Benzol und Chloroform ist die Base unlöslich. Ihre wäßrige Lösung reagiert schwach sauer; sie gibt (wenn sorgfältig durch Krystallisation von anhaftendem Wasserstoffsuperoxyd befreit) mit Jodzink-Stärke-Lösung keine Blaufärbung, selbst nicht nach Zusatz von Eisenvitriol.

Mit verdünnter Salpetersäure liefert die Base ein aus Wasser gut krystallisierendes Nitrat vom Schmp. 206—208°, welches mit Ammoniumhydroxyd das Aminoxyd zurückliefert.

Das aus Wasser umkrystallisierte Morphinoxydnitrat hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_4, HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$.

I. 0.2986 g Sbst. (lufttr): 0.5655 g CO_2, 0.1670 g H_2O. — II. 0.1849 g Sbst. (lufttr.): 0.3526 g CO_2, 0.1097 g H_2O.

$C_{17}H_{19}NO_4, HNO_3 + 1^1/_2$ aq.
Ber. C 51.65, H 5.98.
Gef. I. » 51.65, II. 52.01, » I. 6.214, II. 6.64.

Beim Trocknen auf 150° entweicht nicht nur das Krystallwasser, sondern es verlieren außerdem 2 Mol. Morphinoxydnitrat 1 Mol. Konstitutionswasser, so daß ein Produkt von der Zusammensetzung

$$2C_{17}H_{19}NO_4, HNO_3 - 1H_2O = C_{34}H_{38}N_4O_{13}$$

zurückbleibt.

0.5592 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.0518 g H_2O. — 0.8270 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.0734 g H_2O. — 1.0314 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.0930 g H_2O.

Ber. $2H_2O$ 9.21. Gef. $2H_2O$ 9.26, 8.87, 9.01.

0.1912 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.3984 g CO_2, 0.1041 g H_2O. — 0.1113 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.2322 g CO_2, 0.0625 g H_2O. — 0.1015 g Sbst. (bei 150° getr.): 0.2134 g CO_2, 0.0531 g H_2O. — 0.3373 g Sbst. (bei 150° getr.): 23.2 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{24}H_{28}N_4O_{18}$: Ber. C 57.40, H 5.35, N 7.80.
Gef. » 56.82, 56.91, 57.42, » 6.04, 6.23, 5.92, » 8.19.

Bei der Krystallisation des entwässerten Morphinoxydnitrats aus Wasser wird sowohl das Krystallwasser als auch das Konstitutionswasser wieder aufgenommen.

Kodein-oxyd, $C_{18}H_{21}NO_4$.

20 g fein gepulvertes Kodein wurden mit der gleichen Menge 30-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter starkem Aufschäumen nach einiger Zeit Lösung eintrat. Beim Erkalten entstand ein dicker Krystallbrei, der, abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisiert, rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 230—231° ergab. Dieselben enthalten etwas Wasserstoffsuperoxyd, welches durch öfteres Umkrystallisieren oder Trocknen bei 110° entfernt werden kann. Die Ausbeute an Kodeinoxyd ist nahezu quantitativ.

0.1922 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.4838 g CO_2, 0.1207 g H_2O.

$C_{18}H_{21}NO_4$. Ber. C 68 57, H 6.66.
Gef. » 68.64, » 6 98.

Von den Salzen des Kodeinoxyds ist das Chlorid leicht löslich. Bromid, Jodid und Nitrat lassen sich leicht krystallisiert erhalten, Letzteres bildet asbestartige Nadeln vom Schmp. 187°. Analysiert wurde das Bromhydrat, das bei 196° schmilzt.

0.1732 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.0794 g AgBr.

$C_{18}H_{21}NO_4$, HBr. Ber. Br 20.25. Gef. Br 19.51.

Bei einem Versuch, das Kodeinoxyd mit Chromsäure zu oxydieren, trat Rückbildung von Kodein ein.

Äthylmorphin-oxyd, $C_{19}H_{23}NO_4$.

5 g im Vakuum getrocknetes Äthylmorphin wurden mit der gleichen Menge 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd bis zur Lösung auf dem Wasserbade digeriert. Die Flüssigkeit erstarrte nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei, der, abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisiert, schöne, verfilzte Nadeln vom Schmp. 220—221° ergab. Das so erhaltene Äthylmorphinoxyd bildet ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat. Das Jodhydrat bildet schöne, aus heißem Wasser krystallisierende, langgestreckte Tafeln.

0.2197 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.5612 g CO_2, 0.1429 g H_2O.

$C_{19}H_{23}NO_4$. Ber. C 69.30, H 7.00.
Gef. » 69.66, » 7.22.

Reines Äthylmorphinoxyd gibt, mit Jodzink-Stärke-Lösung versetzt, selbst bei Zugabe von Eisenvitriol keine Blaufärbung.

Über die physiologische Prüfung von Morphinoxyd-Nitrat und Kodeinoxyd berichtet Hr. Prof. Dr. Heinz folgendes:

Morphinoxyd-Nitrat. In Wasser leicht löslich, lokal ohne Wirkungen. Die Substanz besitzt, verglichen mit Morphin, außerordentlich geringe physiologische Wirkungen. Beim Frosch sind Dosen bis zu 0.05 g wirkungslos. Beim Kaninchen erzeugen Injektionen von 0.1 g keinerlei ausgesprochene Wirkungen, insbesondere keine Morphinwirkungen: keine Betäubung, Schmerzstillung oder Schlaferzeugung, keine ausgesprochene Atmungsverlangsamung (welch letztere schon bei 0.001 g Morphin deutlich, bei 0.01 sehr ausgesprochen ist). Die Substanz ist somit ungiftig und unwirksam, was wohl mit anderen an Oxydationsprodukten des Morphins gemachten Erfahrungen übereinstimmt.

Kodeinoxyd (Base), mit wenig Salzsäure zu 5-proz. Lösung gelöst: Ist lokal wie resorptiv ohne ausgesprochene Wirkung. 0.05 g beim Frosch, 0.1 g beim Kaninchen sind unwirksam. Es tritt keine Atmungsverlangsamung ein, kein Schlaf, keine Betäubung (auch keine Steigerung der Reflexerregbarkeit, welche bei Kodein bei gewissen Tierarten beobachtet wird).

509. Otto Diels und Armenak Gukassianz: Über Chloral-urethan.

(II. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. November 1910)

Gelegentlich einer Untersuchung über Chloral-urethan haben O. Diels und C. Seib[1]) die Beobachtung gemacht, daß die Acetylverbindung der genannten Substanz durch Cyankalium in eigenartiger Weise zersetzt wird. Nach der Gleichung:

$$Cl_3C.CH(O.CO.CH_3).NH.CO_2C_2H_5 + 2KCN$$
$$= HCN + KCl + CH_3.COOK + Cl_2C:C(CN).NH.CO_2C_2H_5$$

entsteht hierbei ein Nitril, welches 2 an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom haftende Chloratome enthält.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dieser Verbindung und sucht den Nachweis zu erbringen, daß ihr wirklich die ursprünglich angenommene Struktur:

$$Cl_2C:C(CN).NH.CO_2C_2H_5$$

zukommt.

Dies ergibt sich zunächst aus den Spaltungsreaktionen mit Ozon und Salpetersäure.

[1]) Diese Berichte 42, 4062 [1909]

Im ersteren Falle entstehen Phosgen und ein Oxalsäurederivat:
$Cl_2C: C(CN).NH.CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+Ozon} COCl_2 + CO(CN).NH.CO_2C_2H_5$, das nicht näher untersucht, sondern durch Verseifung in Oxalsäure übergeführt und als solche charakterisiert wurde.

Bei der Spaltung mit Salpetersäure wird als eine Komponente Dichlor-dinitro-methan,

$$C(Cl)_2(NO_2)_2,$$

erhalten, während der Rest des Moleküls auch in diesem Falle in Oxalsäure übergeht.

Die weitere Untersuchung erstreckte sich auf das Verhalten des Nitrils gegen Amine und Alkoholate, die beide die Substanz mit überraschender Leichtigkeit verändern. Die hierbei gewonnenen Resultate stehen gleichfalls mit der oben angeführten Strukturformel des Nitrils im Einklang.

Von Aminen kamen Äthylamin, Anilin und Piperidin zur Anwendung. Sie wirken sämtlich in der Weise auf das Nitril ein, daß an Stelle je eines Halogenatoms ein Aminrest in das Molekül eintritt, z. B.:

$$4C_6H_5.NH_2 + Cl_2C:C(CN).NH.CO_2C_2H_5$$
$$= 2C_6H_5.NH_2, HCl + (C_6H_5.NH)_2C:C(CN).NH.CO_2C_2H_5.$$

Das primäre Reaktionsprodukt mit Piperidin konnte in reinem Zustande nicht gefaßt werden, doch läßt es sich sehr leicht in ein wohlcharakterisiertes Piperidid überfuhren:

$$(C_5H_{10}N)_2C:C(CN).NH.CO_2C_2H_5$$
$$\longrightarrow C_5H_{10}N.CO.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5.$$

Auch von Alkoholaten wird das Molekül des Nitrils sehr leicht verändert. Aber hierbei werden nicht bloß die beiden Halogenatome durch den Oxalkylrest ersetzt, sondern gleichzeitig auch noch 1 Mol. des betreffenden Alkohols an die Doppelbindung addiert. Mit Natriumäthylat spielt sich demnach folgender Vorgang ab:

$$Cl_2C:C(CN).NH.CO_2C_2H_5 + 2NaOC_2H_5 + C_2H_5.OH$$
$$= 2NaCl + (C_2H_5O)_3C.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5.$$

Das entstehende Produkt, das die charakteristische Gruppe eines Orthoesters enthält, läßt sich dementsprechend durch sehr vorsichtige Verseifung in den Ester der normalen Säure überführen:

$$(C_2H_5O)_3C.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5 + H_2O = 2C_2H_5.OH$$
$$+ C_2H_5O_2C.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5.$$

Es unterliegt keinem Zweifel, daß dieser durch weitere Verseifung entweder in Carboxäthylamino-malonsäure oder direkt in Carboxäthyl-glycin umgewandelt werden kann; doch wurde auf diese Fest-

stellung verzichtet, weil einmal die Beschaffung größerer Mengen des letztgenannten Esters mit ziemlich erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist und außerdem von einer solchen Umwandlung keine wesentlich neuen Gesichtspunkte zu erwarten waren.

Spaltung des Nitrils durch Ozon.

1 g Nitril wird in der Kälte in der gerade ausreichenden Menge Chloroform gelöst und durch die angewärmte Lösung fünf Stunden lang ein mäßig starker Ozonstrom geleitet, wobei dafür zu sorgen ist, daß die Temperatur ungefähr die gleiche bleibt und das verdunstete Chloroform ersetzt wird. Hierbei beobachtet man nach einiger Zeit den erstickenden, für Phosgen charakteristischen Geruch. Nach fünf Stunden wird der Versuch unterbrochen und das Chloroform im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure abgedunstet, wobei ein schwer bewegliches Öl zurückbleibt. Zu diesem fügt man 1 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und verdünnt dann die Lösung mit etwas Wasser. Nach Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, den man in verdünnter Schwefelsäure löst und mit Äther ausschüttelt. Wird nunmehr der ätherische Auszug verdampft, so hinterbleibt eine krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt und den sonstigen Eigenschaften der Oxalsäure.

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf das Nitril.

2 g Nitril werden mit ca. 15 ccm konzentrierter Salpetersäure erwärmt, wobei nach einiger Zeit eine heftige Reaktion unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickoxyden eintritt. Nachdem diese beendigt ist, wird noch einige Zeit erwärmt, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die Reaktionsflüssigkeit aus einem Destillationskolben abdestilliert. Hierbei geht mit den Wasserdämpfen ein stark zu Tränen reizendes Öl über. Um dieses zu isolieren, haben wir das Destillat mit Äther extrahiert und den ätherischen Auszug in einem Vakuumexsiccator eingedunstet. Hierbei bleibt ein farbloses, stechend riechendes Öl zurück, das, mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, sich sofort in eine gelb gefärbte, krystallinische Substanz verwandelt, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert wird. Sie löst sich leicht in warmem Wasser, sehr schwer dagegen in Alkohol. Beim Erhitzen im Capillarrohr fängt sie bei 145° an, sich zu zersetzen. Diese Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten beim Erhitzen stimmen genau überein mit

den Angaben über das Kaliumsalz des Dinitro-dichlor-methans.

Die in dem Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit wird in einer Platinschale zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, eine krystallinische Substanz, wird aus Wasser umkrystallisiert, abfiltriert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt — 101° — und die Chlorcalcium-Reaktion erbringen den Beweis für die Identität mit Oxalsäure.

Einwirkung von Äthylamin auf das Nitril, $(C_2H_5.NH)_2C:C(CN).NH.CO_2C_2H_5$.

1 g Nitril wird in überschüssigem, absolutem Äther gelöst und zu dieser Lösung unter guter Eiskühlung 1 g Äthylamin zugegeben. Nach kurzer Zeit entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch 3—4 Stunden sich selbst überlassen und dann filtriert. Zur Trennung von dem gleichfalls abgeschiedenen salzsauren Äthylamin wird der Niederschlag mit wenig Wasser behandelt, die zurückbleibende krystallinische Substanz abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wird sie aus Essigester umkrystallisiert, aus dem sie in sehr schön ausgebildeten, glänzenden, flachen Tafeln erhalten wird. Die Ausbeute an dem reinen Produkt beträgt 0.5—0.7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1578 g Sbst.: 0.3078 g CO_2, 0.1136 g H_2O. — 0.1671 g Sbst.: 35.2 ccm N (17°, 771 mm).

$C_{10}H_{18}O_2N_4$. Ber. C 53.09, H 7.96, N 24.77.
Gef. » 53.19, » 8.05, » 24.67.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung scharf bei 104° (korr.). Sie ist in heißem Wasser schwer löslich und bildet beim Auskrystallisieren ein lockeres Gefüge von schönen, langen, seidenartigen Nadeln. In Methyl- und Äthylalkohol, sowie Chloroform, Benzol und Aceton ist sie dagegen außerordentlich leicht, in Petroläther und Äther schwer löslich.

Einwirkung von Anilin auf das Nitril, $(C_6H_5.NH)_2C:C(CN).NH.CO_2C_2H_5$.

5 g Nitril werden mit 12 ccm Anilin in einem weiten Reagensglase zusammengebracht, wobei eine klare Lösung entsteht, die $1^1/_2$ Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt wird. Hierbei färbt sich das Reaktionsgemisch allmählich braun und erstarrt schließlich unter reichlicher Krystallabscheidung. Dann werden 15 ccm 50-pro-

zentiger Essigsäure hinzugegeben, wobei wieder eine klare Lösung entsteht. Überläßt man die letztere etwa 12 Stunden bei 0° sich selbst, so erfolgt eine reichliche Abscheidung von mikroskopisch kleinen, harten Krystallen. Dieselben werden auf der Pumpe scharf abgesaugt und auf einer Tonplatte abgepreßt. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz zweimal aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 2 g.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 105° getrocknet.

0.1784 g Sbst.: 0.4396 g CO_2, 0.0895 g H_2O. — 0.1515 g Sbst.: 28 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_4$. Ber. C 67.08, H 5.59, N 17.39.
Gef. » 67.21, » 5.62, » 17.32.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen 166° und 167° (korr.). Sie ist unlöslich in Wasser und Petroläther, schwerer löslich in Äther, leicht in Benzol, Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther.

Einwirkung von Piperidin auf das Nitril, $C_5H_{10}N.CO.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5$.

Man löst 4 g des Nitrils in überschüssigem Äther und gibt dazu eine ätherische Lösung von 6.5 g Piperidin, worauf sofort eine Abscheidung von salzaurem Piperidin eintritt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtriert alsdann. Die abgeschiedene Menge von salzsaurem Piperidin beträgt 4.65 g, was genau der nach der Gleichung berechneten Menge entspricht. Das ätherische Filtrat wird zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator verdunstet, wobei ein ziemlich schwer bewegliches Öl zurückbleibt. Wird dieses unter guter Eiskühlung mit 6 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (37 %) versetzt, so entsteht unter Erwärmung eine klare Lösung. Auf Zusatz von ca. 3 ccm Wasser scheidet sich ein Öl aus, das beim Reiben in kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle werden auf einer kleinen Nutsche scharf abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt 3.7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus wenig Methylalkohol umgelöst und bei 56° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1780 g Sbst.: 0.3624 g CO_2, 0.1160 g H_2O. — 0.1340 g Sbst.: 0.2714 g CO_2, 0.0866 g H_2O. — 0.1549 g Sbst.: 23.3 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{11}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 55.23, H 7.11, N 17.57.
Gef. » 55.52, 55.24. » 7.29, 7.11, » 17.63.

Die Verbindung schmilzt unscharf zwischen 131.5° und 132.5° (korr.). Sie ist in Wasser nur in der Hitze und zwar schwer löslich;

in Petroläther löst sie sich gleichfalls schwer; dagegen leicht in den anderen üblichen Lösungsmitteln.

Einwirkung von Natriummethylat und -äthylat auf das Nitril.

$(CH_3O)_3C.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5$.

2 g Nitril werden in 10 ccm erwärmtem absolutem Methylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 0.67 g Natrium in ca. 15 ccm absolutem Methylalkohol versetzt und das Gemisch ca. eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Da das sich bei fortschreitender Reaktion abscheidende Chlornatrium ein ungleichmäßiges Sieden verursacht, so ist es notwendig, beständig zu rühren. Darauf wird vom Chlornatrium, dessen Menge 0.9 g statt 1.14 g der Theorie beträgt, abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Es verbleibt dabei ein gelbliches Öl, das mit Chlornatrium-Krystallen verunreinigt ist. Man fügt hinzu ca. 6 ccm eiskaltes Wasser, wobei das noch vorhandene Kochsalz in Lösung geht und das Öl krystallinisch erstarrt. Nach einigem Stehen in Eis wird die Krystallmasse auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und auf einer Tonplatte abgepreßt. Das Rohprodukt wird aus Äther umgelöst, wobei von einem kleinen, in Äther unlöslichen Rest zu filtrieren ist. Die Ausbeute beträgt 1.1 g Rohprodukt und 0.7 g reine Substanz. Das so erhaltene Produkt, welches, im Capillarrohr erhitzt, zwischen 86° und 87° (korr.) schmilzt, wurde zur Analyse über Chlorcalcium getrocknet.

0.1454 g Sbst.: 0.2482 g CO_2, 0.0891 g H_2O. — 0.1715 g Sbst.: 17.7 ccm N (17°, 762 mm).

$C_9H_{16}O_5N_2$. Ber. C 46.55, H 6.89, N 12.06.
Gef. » 46.55, » 6.87, » 11.95.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Methylal und Alkohol; schwerer in Wasser, Petroläther und Äther.

$(C_2H_5O)_3C.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5$.

2 g Nitril werden in warmem absolutem Methylalkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0.67 g Natrium in ca. 15 ccm Äthylalkohol hinzugefügt. Darauf wird das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei sich allmählich ein aus Chlornatrium bestehender Niederschlag bildet. Alsdann wird von dem letzteren abfiltriert und der überschüssige Alkohol aus dem Filtrat im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure abgedunstet. Dabei bleibt zunächst eine ölartige Substanz zurück, die mit 20 ccm Eiswasser versetzt wird. Nach längerem Reiben erstarrt das Öl krystallinisch.

Man trennt die Krystalle von der Mutterlauge durch scharfes Absaugen und wäscht mit verdünntem Alkohol nach. Das Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung in warmem Alkohol gelöst und mit heißem Wasser bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlages versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Körper in schönen, feinen Nadeln aus, deren Menge 0.7 g beträgt. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0.1538 g Sbst.: 0.2949 g CO_2, 0.1106 g H_2O. — 0.1373 g Sbst.: 12.1 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{12}H_{22}O_5N_2$. Ber. C 52.55, H 8.03, N 10.21.
Gef. » 52.30, » 8.04, » 9.94.

Die Verbindung schmilzt bei 56°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Äther; schwer löslich in Petroläther, aus dem sie in sehr langen, glänzenden Nadeln erhalten wird.

Verseifung des Orthoesters mit Eisessig.
$CH_3OOC.CH(CN).NH.CO_2C_2H_5$.

2 g des mit Natriummethylat erhaltenen Orthoesters werden in 5 ccm Eisessig gelöst und eine Stunde lang zum schwachen Sieden erhitzt. Wird alsdann die warme Lösung mit 6 ccm Wasser versetzt, so scheidet sich beim Erkalten ein schön krystallisierter Körper aus. Er wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 0.6 g.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus mit etwas Wasser verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet.

0.1778 g Sbst.: 0.2921 g CO_2, 0.0884 g H_2O. — 0.1481 g Sbst.: 0.2446 g CO_2, 0.0734 g H_2O. — 0.1743 g Sbst.: 23 ccm N (25°, 761 mm).

$C_7H_{10}O_4N_2$. Ber. C 45.12, H 5.40, N 15.07.
Gef. » 44.83, 45.05, » 5.56, 5.54, » 14.81.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert die Substanz bei 129° und schmilzt bei 130.5° (korr.). Sie ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol und Eisessig; schwer löslich in Äther und Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther. Von Alkali wird die Substanz leicht aufgenommen und fällt beim Ansäuern unverändert aus.

810. Eug. Bamberger und A. Fodor: Bildungsweisen des *o*-Nitroso-benzaldehyds [1]).

[XVIII. Mitteilung über Anthranil von E. Bamberger [2]).]

(Eingeg. am 8. November 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Der nächst liegende Weg zur Darstellung des *o*-Nitrosobenzaldehyds — Oxydation von *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd — ist vorläufig nicht gangbar, da dieser Körper bisher nur in Form wäßriger, durch unbekannte Fremdkörper verunreinigter Lösungen und auch so nur in winzigen Mengen erhalten werden konnte [3]).

Auch die Übertragung der zur Darstellung des *p*-Nitrosobenzaldehyds benützten Methoden [4]) auf die entsprechenden Körper der Orthoreihe führt nicht zum Ziel: bei der Elektrolyse von *o*-Nitrobenzaldehyd entsteht an der Kathode nach einigen, freilich nicht hinreichend verfolgten Versuchen Dr. Hedigers Anthranil, aber kein Nitrosobenzaldehyd; auch ließ er sich nicht durch Reduktion einer alkoholisch-essigsauren Lösung von *o*-Nitrobenzylchlorid mit Zinkstaub [5]) darstellen.

Bei der Oxydation von *o*-Hydroxylamino-benzaldoxim,

$$C_6H_4<^{NH.OH}_{CH:N.OH}$$

mit kaltem konzentriertem Eisenchlorid und besonders von »Anthranil-Phenylhydrazin [6])« mögen wohl Spuren von *o*-Nitrosobenzaldehyd auf-

---

[1]) Vorläufige Mitteilung, diese Berichte 42, 2573 [1909].

[2]) XVII. Mitteilung, Journ. f. prakt. Chem. [2] 81, 254 [1910].

[3]) Diese Berichte 36, 3653 [1903].

[4]) Gattermann, diese Berichte 29, 3037 [1896].

[5]) Alway, ibid. 36, 2309. Bei der Flüchtigkeit dieses Versuchs können wir nicht behaupten, daß nicht kleine Mengen entstehen.

[6]) Beide Versuche wurden nicht weiter verfolgt, da sie später überholt wurden. Vergl. S. 3324, Note 4. — Das »Anthranil-Phenylhydrazin« (Buhlmann u. Einhorn, diese Berichte 34, 3792 [1901]) ist wahrscheinlich nach einigen vorläufigen Versuchen — entsprechend der früher geäußerten Vermutung (diese Berichte 36, 820, Note 6 [1903]) — *o*-Hydroxylamino-benzaldehydrazon, $C_6H_4<^{NH.OH}_{CH:N.NH.C_6H_5}$. Erwärmt man es im Reagensglas mit etwas Eisenchlorid und verdünnter Schwefelsäure, so wird es sofort zersetzt; die Lösung riecht nach Benzol und anscheinend auch nach *o*-Nitrosobenzaldehyd. Destilliert man nach Vorschaltung eines Miniaturkühlers etwas ab, so zeigen die im Knierohr sich verdichtenden, noch warmen Tröpfchen eine deutlich grüne Farbe, und das klare Kondensat scheidet auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin bräunlich orange, durch Alkohol mit fuchsinroter Farbe in Lösung gehende Flocken ab. Alles das deutet mit größter Wahrscheinlichkeit auf *o*-Nitrosobenzaldehyd.

treten; er konnte indes nicht in hinreichend überzeugender Weise nachgewiesen oder gar isoliert werden.

Gelinde Reduktion des *o*-Nitrobenzaldehyds führt zwar zu einer (als Agnotobenzaldehyd [1]) bezeichneten) Substanz, die nach ihrer Zusammensetzung ein Hydrat des *o*-Nitrosobenzaldehyds sein könnte [$C_{14}H_{12}N_2O_5 = 2\,C_6H_4(NO).CHO + H_2O$], in Wirklichkeit aber ein äquimolekulares Additionsprodukt von Nitro- und Hydroxylaminobenzaldehyd ist [2]).

Nach vielen ergebnislosen Versuchen gelang es schließlich, den gesuchten Aldehyd [3]) nach folgenden Methoden zu isolieren, von denen freilich — wie gleich hier bemerkt sei — keine einzige den Anforderungen einer befriedigenden Darstellungweise entspricht [4]):

1. Hydrolysiert man *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\left\langle\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}\right.\\CHO\end{matrix}\right.$, mit Mineralsäuren, so entsteht u. a. eine bereits von Bamberger und Lublin [5]) beiläufig erwähnte, aber nicht untersuchte Substanz, in der damals ein Umwandlungsprodukt des von ihnen erwarteten *o*-Nitrosobenzaldehyds vermutet wurde. Wir haben die Untersuchung dieses Stoffes inzwischen ausgeführt und zu unserer angenehmen Überraschung in ihm den *o*-Nitrosobenzaldehyd selbst entdeckt:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\left\langle\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}\right.\\CHO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO\\CHO\end{matrix}\right. .$$

Wie der Vorgang im einzelnen verläuft, ist vorerst nicht mit Bestimmtheit zu sagen; wir zweifeln nicht, daß die früher [6]) gegebene Gleichung:

$$3\,C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\left\langle\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}\right.\\CHO\end{matrix}\right. + HCl = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N_2.Cl\\CHO\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N_2.NO_3\\CHO\end{matrix}\right.$$
$$+ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO\\CHO\end{matrix}\right. + 2\,H_2O$$

[1]) Diese Berichte **39**, 4252 [1906].

[2]) l. c. und diese Berichte **42**, 3585, Fußnote [1909]; s. a. Heller ibid. **41**, 373 [1908].

[3]) Vielleicht entstehen geringe Mengen bei der üblichen Anthranil-Darstellung (??), vergl. diese Berichte **42**, 1683, Note 3 [1909].

[4]) Nach Abschluß der heut mitgeteilten Versuche ist es mir mittels des (aus *o*-Nitrobenzaldehyd leicht darstellbaren) Agnotobenzaldehyds geglückt, eine solche zu finden. Näheres später.

[5]) Diese Berichte **42**, 1683, 1692, 1694 [1909]. [6]) l. c. 1682.

(in der auf das zweite, noch ununtersuchte Diazoniumsalz[1]) keine Rücksicht genommen ist), zurecht besteht, fügen aber hinzu, daß sie die Einwirkung von Säuren auf *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin insofern unvollständig wiedergibt, als neben dem *o*-Nitrosobenzaldehyd geringe Mengen einer bei 69—70° schmelzenden Säure auftreten und der Ertrag an Diazoniumsalzen stark, unter Umständen nahezu auf Null, herabsinken kann; diese letzte Bemerkung bezieht sich auf den Fall, daß das Nitrosamin in sehr feiner Verteilung verwendet wird. Die Aufklärung der anscheinend verwickelten Verhältnisse muß zukünftigen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

2. Bei der Einwirkung von Salzsäure und Natriumnitrit auf Anthranil bilden sich neben *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin Nebenprodukte[2]) in großer Zahl. Eines derselben, in äußerst geringer Menge entstehend und in früheren Abhandlungen nicht erwähnt, ist als reiner Nitrosobenzaldehyd erkannt worden. Wahrscheinlich entsteht er durch Einwirkung der Wasserstoffionen auf Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin.

Unter den »Nebenprodukten« befindet sich auch eine mit der Säure vom Schmp. 69—70° wahrscheinlich identische Substanz[3]).

3. *o*-Nitrosobenzaldehyd kann aus *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin mit Kaliumpermanganat sowohl in saurer als alkalischer Lösung erhalten werden. Diese Bildungsweise entspricht der Oxydation des Nitrosophenylhydroxylamins zu Nitrosobenzol[4]) In mineralsaurer Lösung ausgeführt, deckt sich die Methode — wenigstens teilweise — mit der unter 1. angeführten.

4. Bei bestimmter Versuchsanordnung ist es möglich, Anthranil mittels Permanganat zu *o*-Nitrosobenzaldehyd zu oxydieren:

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}N\\ | \\ CH\end{matrix}{>}O \;\dashrightarrow\; \left(C_6H_4{<}\begin{matrix}N{<}\\ CHO\end{matrix}\right) \;\dashrightarrow\; C_6H_4{<}\begin{matrix}NO\\ CHO\end{matrix}.$$

Ist die Menge des übermangansauren Kaliums zu reichlich bemessen, so entsteht vornehmlich *o*-Nitrobenzaldehyd.

Man kann also nicht nur *o*-Nitrobenzaldehyd stufenweise über die entsprechende Nitroso-[5]) und Hydroxylaminoverbindung[6]) zum *o*-Amino-

[1]) l. c. 1693. [2]) Diese Berichte **42**, 1684 [1909].

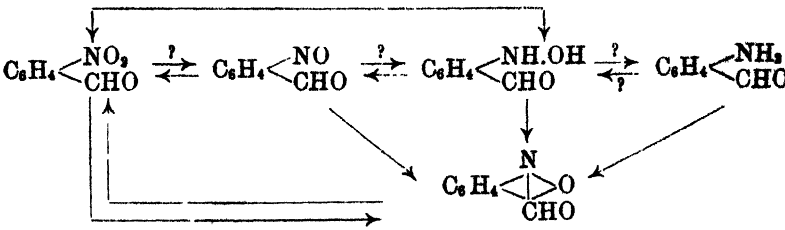
[3]) l. c. 1684, 1697, 1699.

[4]) Diese Berichte **31**, 576 [1898]; **42**, 3570 [1909].

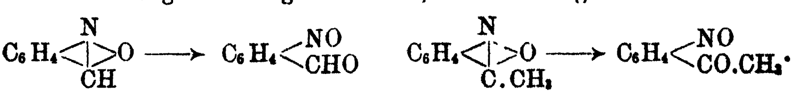
[5]) Die Reduzierbarkeit zu Nitrosobenzaldehyd ist nicht erwiesen. Diese Berichte **42**, 1683, Note 3 [1909]. Die Reduktion des Nitroso- zu Hydroxylamino- und Amino-benzaldehyd ist noch nicht ausgeführt.

[6]) Diese Berichte **36**, 3653 [1903].

benzaldehyd[1]) reduzieren, sondern auch umgekehrt den letzteren folgeweis (über das Anthranil) zum Hydroxylamino-[2]), Nitroso- und Nitrobenzaldehyd oxydieren:



G. Heller hat bereits vor uns Anthranil (und *C*-Methylanthranil) oxydiert und zwar unter Anwendung von Bichromat und Schwefelsäure[3]); er erhielt aus Anthranil *o,o'*-Azoxybenzoesäure[3]), $COOH.C_6H_4.N\!-\!N.C_6H_4.COOH$ (N—N über O verbunden), aus Methylanthranil dagegen *o*-Nitrosoacetophenon $C_6H_4<^{NO}_{CO.CH_3}$ und schloß daraus, daß beide Basen nicht im Verhältnis der Homologie stehen. Ich machte ihn darauf aufmerksam, daß und warum seine Folgerung falsch ist[4]). Die folgenden Versuche beweisen die Berechtigung jener Kritik. Sie zeigen, daß sich Anthranil und Methylanthranil[5]) auch bei der Oxydation, wenn sie sachgemäß ausgeführt wird, wie Homologe verhalten:



[1]) Friedländer und seine Schüler, diese Berichte **15**, 2572 [1882]; **17**, 456 [1884]; **25**, 1752 [1892].

[2]) Diese Berichte **36**, 829, 2043 [1903]; vergl. auch **42**, 1672 [1909]; über die Oxydation zu Nitroso- und Nitrobenzaldehyd vergl. das Folgende. Diejenige des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds zum Nitrosobenzaldehyd läßt sich leicht bewerkstelligen, wenn man ersteren in Form der *N*-Acetylverbindung verwendet. Näheres später.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 164. Wie sich Azoxybenzoesäure bildet, ist nicht festgestellt; vergl. diese Berichte **36**, 2043 [1903); **42**, 1672 [1909].

[4]) Diese Berichte **42**, 1671 [1909].

[5]) Ich habe die Homologie beider u. a. auch daran erkannt (l. c. S. 1687, 1695), daß sie sich gegen salpetrige Säure qualitativ gleichartig verhalten und, wie Phenylhydroxylamin und seine Homologen, Nitrosoarylhydroxylamine $Ar.N<^{NO}_{OH}$ bilden, die an der Äther-Eisenreaktion (diese Berichte **29**, 2412 [1896]; **42**, 1679, 1695, 2308, 2315, 3575, 3580 [1909]), sowie an der Reduzierbarkeit zu Diazoniumsalzen (diese Berichte **42**, 1679, 1681, 1708 [1909]

Sowohl bei der Oxydation des Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins wie bei der des Anthranils entstehen beträchtliche Mengen Säuren; sie wurden nicht untersucht, da es lediglich auf den Nachweis und die Isolierung des *o*-Nitrosobenzaldehyds ankam.

Experimenteller Teil.

I. o-Nitroso-benzaldehyd aus Anthranil und salpetriger Säure.

Läßt man Natriumnitrit und Salzsäure in der seinerzeit[1]) angegebenen Weise auf Anthranil (3 g) einwirken, so gesteht die Flüssigkeit zum Schluß zu einem Krystallbrei, der früher so vollständig wie möglich auf einem Glastrichter abgesaugt wurde. Diesmal haben wir die am Boden und besonders am untersten Teil der Gefäßwand festhaftenden, rein weißen Krystallkrusten nicht mit der Hauptmenge der schwach gelbstichigen, flockigen Ausscheidung — dem Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin — vereinigt, sondern dies durch Dekantieren entfernt, dann die Krusten abgekratzt und bis zur Entfernung sämtlichen Nitrosamins mit Eiswasser ausgewaschen; unter vielen derart ausgeführten Operationen mißlang die mechanische Trennung nur selten. Die Krusten — bestenfalls wenige cg, also der Menge nach gegenüber dem Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin verschwindend — sind fast reiner *o*-Nitrosobenzaldehyd; sie werden in kleinen Portionen nach der S. 3328 gegebenen Vorschrift mit Dampf destilliert. Die so erhaltenen Nadeln zeigen alle Eigenschaften des nachher zu beschreibenden *o*-Nitrosobenzaldehyds.

Bamberger und Lublin[2]) haben das bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranil ausfallende Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin filtriert, mit Salzsäure und wenig Wasser gewaschen (das Filtrat ergab[3]) Ätherextrakt »A«) und die Hauptmenge des Waschwassers, in dem bald winzige Mengen[4]) Kryställchen erschienen, verworfen. Wir sammelten die letzteren — seideglänzende, farblose, ungereinigt bei etwa 60° schmelzende Nadeln — gelegentlich einer Reihe neuerdings vorgenommener Darstellungen des Nitrosamins und stellten fest, daß sie sich leicht in Ätzalkalien und Soda lösen, beim Ansäuern der nicht zu verdünnten Lösung wieder krystallinisch

und die Zitate l. c. S. 1682, Note 1) sicher erkennbar sind. Wenn der Nachweis beim Methylanthranil auch nur durch einen Reagensglasversuch erbracht wurde, so ist er für jeden Urteilsfähigen trotzdem entscheidend; es gibt keine andere Körperklasse außer den Nitrosoarylhydroxylaminen, welche diese *Reihe von Erscheinungen* zeigt.

[1]) l. c. 1690.

[2]) Diese Berichte **42**, 1690 [1909]. [3]) l. c. S. 1699.

[4]) l. c. S. 1690, 1691; nach Bamberger und Lublin vielleicht »*Bz*-Chloranthranil?« (dem Aussehen nach).

ausfallen und auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin citronengelbe, in wäßriger Ätzlauge mit blaustichig roter Farbe lösliche Flocken abscheiden. Die bisher zusammengebrachte Menge der Säure — so wenig, daß sie nicht bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert werden konnte — reichte zu näherer Untersuchung nicht aus; aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie mit der unten als M bezeichneten Substanz identisch.

Es ist ratsam, das Waschwasser, aus dem die Säure auskrystallisiert, bei etwa 0° und nicht zu lange aufzubewahren, widrigenfalls sie braun und harzig wird; bisweilen verharzte sie so schnell, daß eine Reinigung nicht mehr möglich war. Ursache dieser Veränderung ist wahrscheinlich das in derselben Lösung noch vorhandene[1]), äußerst zersetzliche *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin.

Im Ätherextrakt »A«[2]) befindet sich jedenfalls noch mehr der Säure, doch dürfte sie — in Anbetracht der geringen Mengen, um die es sich auch hier handelt — schwer in reinem Zustande isolierbar sein, zumal sie in diesem Extrakt mit anderen Säuren gemischt ist.

II. o-Nitroso-benzaldehyd aus o-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin und verdünnter Schwefelsäure.

Das aus 3 g Anthranil bereitete, fast farblose und gründlich mit Eiswasser gewaschene Nitrosamin wird unmittelbar nach der Darstellung, noch filterfeucht, möglichst rasch und energisch mit einem Porzellanpistill mit 6—8 ccm doppeltnormaler, auf 0° abgekühlter Natronlauge verrieben und die schwach weingelbe (wenn nötig, von einem geringen Rückstand filtrierte) Lösung in eine eiskalte Mischung von 4 g konzentrierter Schwefelsäure und 75 ccm Wasser unter lebhaftem Umrühren eingegossen. Man turbiniert nun, ohne zu filtrieren, das in Form weißer, feiner Flocken ausfallende Nitrosamin so lange bei 0°, bis eine filtrierte und gründlich mit Eiswasser gewaschene Probe nicht mehr die besonders empfindliche Nitrosamin-Reaktion zeigt, d. h. bis sie nach minutenlangem Schütteln mit etwas verdünnter Schwefelsäure beim Eingießen in *α*-Naphtholat nicht mehr rot wird; hierzu sind in der Regel 2—3 Stunden erforderlich. Der Rückstand R — vom Filtrat L ist später die Rede — wiegt, nachdem er von anhaftender Schwefelsäure befreit und getrocknet ist, 0.6 g und stellt ein schwach bräunliches Krystallpulver dar, das meist bei 102—106° schmilzt, aber schon bei etwa 60—70° zu sintern beginnt; es ist ein Gemisch von *o*-Nitrosobenzaldehyd[3]) und geringen Mengen einer Säure,

[1]) l. c. S. 1690, letzte Reihe. [2]) l. c. S. 1699.

[3]) Ein kleiner Teil desselben kann der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin seine Entstehung verdanken; vergl. diese Berichte **27**, 1553 [1894] (das dort erwähnte Diazosalz ist dasjenige des Phenyldiazoniums) und **31**, 575, 587 [1898].

die wir vorläufig als M bezeichnen und die wahrscheinlich mit der S. 3325 erwähnten (ungereinigt bei etwa 60° schmelzenden) identisch ist. Man verreibt rasch — der Nitrosoaldehyd ist gegen Soda empfindlich — mit einigen Kubikzentimetern einer Lösung von 0.5 g Natriumcarbonat in 10 g Wasser, saugt ab (Filtrat = S) und wäscht nach. Der hell fleischfarbige Filterinhalt (0.54 g vom Schmp. 107.5—108°) ist noch nicht ganz reiner Nitrosobenzaldehyd. Man löst ihn in Chloroform, fällt aus der klaren Flüssigkeit einige rötlichbraune Flocken durch Zusatz von etwas Gasolin und dunstet die erst nach dem Filtrieren leuchtend grüne Flüssigkeit in einer Krystallisierschale im luftverdünnten Raum ein; ist sie nicht rein grün, so füge man etwas mehr Gasolin hinzu und filtriere abermals. Der Verdampfungsrückstand wird auf Ton gepreßt und aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert; langes Kochen ist zu vermeiden. Ausbeute 0.3 g.

0.1126 g Sbst.: 0.2570 g CO_2, 0.0400 g H_2O. — 0.1770 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 717 mm).

$C_7H_5NO_2$. Ber. C 62.20, H 3.73, N 10.38.
Gef. » 62.25, » 3.95, » 10.52.

o-Nitroso-benzaldehyd bildet weiße, seideglänzende Nadeln, die sich bei etwa 109° färben, bald darauf zu sintern beginnen und bei 113—113.5° (Vorbad 100°) schmelzen[1]), nachdem sie vorher völlig schwarz geworden sind; wegen dieses Dunkelns ist es bisweilen schwer, die Verflüssigung scharf zu erkennen. Unmittelbar nach der angegebenen Temperatur schäumt der Inhalt des Schmelzröhrchens meist empor; wenn die Lösung des Aldehyds (z. B. in Tetrachlorkohlenstoff) einige Zeit, etwa eine Minute, mit Tierkohle gekocht wurde, trat letztere Erscheinung nicht auf[2]).

In unserer vorläufigen Mitteilung ist der Schmelzpunkt zu 109—110°, also etwas zu niedrig angegeben; damals konnten wir zur Reinigung wegen Mangel an Material nur die Dampfdestillation benutzen, bei welcher leicht teilweise Zersetzung eintritt.

---

[1]) Die Schmelzpunktsangaben beziehen sich bei reinen Stoffen stets auf Zinckesche Thermometer.

[2]) Als die Lösung nur eben mit wenig Tierkohle aufgekocht wurde, schäumten die Krystalle auf. (Die Erscheinung dürfte von schwer definierbaren Umständen abhängig sein.) Bei einem zwei Monat alten, nicht mit Tierkohle gereinigten Präparat war dies nicht mehr der Fall, obwohl sich der Schmelzpunkt nicht geändert hatte; beim Erhitzen einer Probe mit Wasser verflüchtigten sich noch erhebliche Mengen Nitrosobenzaldehyd, doch schien mehr Harz zurückzubleiben, als beim frischen Präparat. Tierkohle adsorbiert den Aldehyd (aus der Tetrachlorkohlenstoff- oder Chloroformlösung) nicht in merkbarer Menge.

o-Nitrosobenzaldehyd krystallisiert in der Regel in der bereits angegebenen Form; aus erkaltendem Tetrachlorkohlenstoff erscheint er in moosartig gruppierten, kleinen Wärzchen, zwischen denen übrigens des öfteren vereinzelte Nadelbüschel (Durchwachsungszwillinge?) erkennbar sind. Bei gewöhnlicher Temperatur ist seine Dampfspannung gering — unter einem Druck von etwa 100 mm über Schwefelsäure im Exsiccator 72 Stunden aufbewahrt, nahm er nicht an Gewicht ab —, doch verflüchtigt er sich beim Erhitzen mit Wasser unter Entwicklung eines stechenden Geruches äußerst leicht, wohl so leicht wie Nitrosobenzol. Im Gegensatz zu letzterem zersetzt ihn kochendes Wasser rasch unter Bräunung und (bei größeren Mengen, wie 0.1 g) unter Harzbildung; daher bedienen wir uns für Reinigungszwecke der Dampfdestillation nur dann, wenn es sich um ganz kleine Mengen (höchstens 0.005 g) handelt[1]).

In solchem Fall bringen wir jedesmal $1-1^1/_2$ ccm Wasser, in denen der Aldehyd suspendiert ist, in einem mit Miniaturkühler verbundenen Reagensglas schnell zum Kochen und destillieren 12—14 Tropfen unter lebhaftem, ununterbrochenem Schütteln ab; bei scharfem Aufpassen sieht man — aber nur bei bereits ziemlich reinem Material und selbst bei diesem nicht immer — während einiger Augenblicke am Knie des Kühlrohrs ganz schwach grün gefärbte Wassertröpfchen; der übergehende Aldehyd setzt sich teils im Kuhler, teils in der Vorlage ab. Im Wasser bleibt sehr wenig, doch immerhin soviel gelöst, daß das filtrierte Destillat auf Zusatz einiger Stäubchen von p-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat sofort eine Trübung und nach kurzem Umschütteln braunrote Flocken absondert; fügt man zur Suspension etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzu, so gehen die Flocken mit gelber, auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Ätzlauge in Violettrot umschlagender Farbe in Lösung. (Offenbar Bildung eines Nitrophenylhydrazons; sehr empfindliche Reaktion zum Nachweis des Aldehyds.)

o-Nitrosobenzaldehyd löst sich mit grasgrüner Farbe auf, deren Intensität sehr von der Natur des Mediums abhängt. Manche dieser Färbungen werden beim Kochen infolge von Zersetzung rasch zerstört; das gilt z. B. für die alkoholische und besonders für die eisessigsaure Lösung, die beim Erhitzen sehr bald braungelb wird. Aber

[1]) Als wir einmal 0.6 g ziemlich unreinen Aldehyd (Schmp. 60—62°) mit Wasserdampf destillierten, gingen ganz kleine Mengen in der ersten viertel bis halben Minute in schönen, weißen Nadeln über, dann aber wurde das Destillat klar und der Kolbenrückstand war in eine schmutzig dunkelbraune, mit viel Harz durchsetzte Flüssigkeit verwandelt.

auch bei längerem (1—2-tägigem[1]) Stehen bei Zimmertemperatur verschwindet das charakteristische Grün dauernd; die blaßgrüne Acetonlösung ist bereits nach $3^{1}/_{2}$—4 Stunden malagafarben und wird schließlich rot.

Wie bei vielen andern *C*-Nitrosoverbindungen vertieft sich auch beim *o*-Nitrosobenzaldehyd die Lösungsfarbe beim Erhitzen, um beim Erkalten wieder zu verblassen; das tritt in Tetrachlorkohlenstoff kaum, sehr deutlich aber in Chloroform, Eisessig und Alkohol hervor; die wäßrige Lösung ist in der Kälte farblos, in der Hitze äußerst schwach grün.

Hervorzuheben ist, weil es beim Nachweis des Nitrosobenzaldehyds berücksichtigt werden muß, daß die geringsten Verunreinigungen die grüne Lösungsfarbe ganz verdecken können. Dies und der Umstand, daß der Aldehyd keine farbige (grüne) Schmelze gibt, ferner daß er so leicht durch kochendes Wasser zersetzt wird, mag daran Schuld sein, daß er sich bisher der Entdeckung entzogen hat.

Löslichkeit. Alkohol: heiß leicht, kalt ziemlich schwer. — Äther: schwer. — Chloroform: kalt ziemlich leicht, heiß spielend. Äther oder Petroläther fällen. — Tetrachlorkohlenstoff: heiß leicht, kalt schwer. — Petroläther: sehr schwer. — Aceton: kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht. — Eisessig: kalt leicht, heiß sehr leicht. — Benzol: kalt mäßig, heiß sehr leicht.

Zum Umkrystallisieren ist kochender Alkohol oder gar Eisessig wegen der Zersetzlichkeit dieser Lösungen mit Vorsicht zu benutzen; am empfehlenswertesten ist Chloroform oder siedendes Kohlenstofftetrachlorid. Auch Aceton ist brauchbar, wenn man die Lösung nicht ganz zum Sieden erhitzt und bald auf 0° oder stärker abkühlt.

Trägt man in die eisessigsaure Lösung des *o*-Nitrosobenzaldehyds Anilin ein, so schlägt die grüne Farbe sofort in Gelb oder — je nach der Konzentration — in helles Gelbbraun um.

Die Sodalösung S (S. 3327) liefert einen Teil der Säure M beim Ansäuern als Niederschlag (0.02 g), den Rest beim Ausäthern (0.07 g) in ziemlich reinem Zustand, denn diese schmilzt ohne weiteres bei 66—68° bezw. 67—69°; durch einmalige Krystallisation aus heißem Wasser steigt der Schmelzpunkt auf 69—70°, um bei nochmaligem Umlösen aus siedendem Tetrachlorkohlenstoff oder beim Anspritzen der Acetonlösung mit Wasser auf dieser Höhe zu bleiben. M bildet hell strohgelbe (wenn ganz rein, wahrscheinlich farblose), glänzende Nadeln und ist — wenn auch nicht ganz leicht — mit Dampf flüchtig. Sehr wahrscheinlich ist es mit der S. 3225 erwähnten, wegen Substanzmangel nicht hinlänglich gereinigten Säure identisch; wenigstens zeigt es alle dort angegebenen Reaktionen. Ob es durch Einwir-

[1]) Bezieht sich z. B. auf Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid.

kung von Wasserstoffionen auf Nitrosobenzaldehyd entsteht, wurde noch nicht ermittelt.

Das Filtrat L (S. 3326) enthält weitere Mengen M nebst sehr spärlichen Quantitäten der in einer früheren Abhandlung[1]) erwähnten Diazoniumsalze; letztere verbleiben beim Ausäthern in der wäßrigen Schicht und können mittels β-Naphthol in den »beständigen Azofarbstoff« bezw. in β-Oxynaphthyl-*Is*-*C*-Oxyindazol[2]) übergeführt werden; Ausbeute an ersterem kaum 0.05 g (Rohprodukt), an letzterem noch sehr viel weniger — in manchen Fällen fast Null[3]).

Das ätherische Extrakt von L hinterläßt 0.15 g eines krystallinischen, beinahe restlos in Soda mit brauner Farbe löslichen Rückstands. Seine alkalische Lösung wird stufenweis mit Salzsäure gefällt und die zweite, hellgelbe Fraktion (0.04 g; Schmp. 65—67°) — die erste, sehr geringe, braunrote verwirft man — samt dem aus dem Filtrat durch Ätherextraktion erhältlichen Anteil (0.07 g nach dem Pressen auf Ton; Schmp. 52—60°) mit den aus S (s. o.) stammenden Partien von M vereinigt, nachdem sie aus Wasser umkrystallisiert ist.

Man kann den Rückstand R (S. 3326) auch durch Waschen mit Alkohol von beigemengten Säuren befreien und auf reinen *o*-Nitrosobenzaldehyd verarbeiten, doch ist diese Methode schon deshalb weniger empfehlenswert, weil dabei nicht unerhebliche Mengen Aldehyd in Lösung gehen.

Verwendet man *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin nicht im Zustand feiner Verteilung, sondern so, wie es direkt aus Anthranil (3 g) und salpetriger Säure erhalten wird, so enthält der oben (S. 3326) als R bezeichnete Filterrückstand nur wenige cg *o*-Nitrosobenzaldehyd, während der sodalösliche Teil im Gewicht von 0.7 g aus einem leicht verharzenden Gemisch von unangegriffenem Nitrosamin und M besteht, dessen Reindarstellung großen Schwierigkeiten begegnet. Filtrat L enthält in diesem Fall größere Mengen der öfter erwähnten Diazoniumsalze[4]), die nach früherer Vorschrift[5]) auf den »beständigen« Azofarbstoff (Rohprodukt 1.2 g, Schmp. 340°) und Oxynaphthyl-Oxyindazol (0.7 g vom Schmp. 226—227°, aus Eisessig bis zur Schmelzpunktkonstanz krystallisiert 0.48 g, Schmp. 250°) verarbeitet werden. Wir betonen, daß bei der Trennung des letzteren vom β-Naphthol (Extraktion der ätzalkalischen Lösung mit Äther) eine nicht zu stark verdünnte Lauge zu verwenden ist, widrigenfalls ein Teil des Naphthols in der Ätherschicht verbleibt[6]).

Die Gesamtmenge der Diazoniumsalze ist auch bei anscheinend gleichartiger Arbeitsweise wechselnd; so wurden bei einem andern, in derselben

[1]) Diese Berichte **42**, 1697—1700 und 1709 [1909].

[2]) Diese Berichte **42**, 1689, 1699 [1909].

[3]) Diese Berichte **42**, 1699, letzter Abschnitt [1909].

[4]) Weil die Reaktion länger dauert, allenfalls auch Salicylaldehyd; vergl. diese Berichte **42**, 1680, 1684 [1909].

[5]) Diese Berichte **42**, 1697—1700 [1909]. [6]) l. c. S. 1699.

Weise durchgeführten Versuch nur 0.09 g des »beständigen« Farbstoffs und 0.25 g Oxynaphthyl-Oxyindazol erhalten.

III. o-Nitroso-benzaldehyd aus o-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin und Kaliumpermanganat.

a) Oxydation in alkalischer Lösung.

Wir benützten das uns gerade zur Verfügung stehende Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin-Kupfer[1]), das zunächst in das Natriumsalz übergeführt wurde.

1.5 g der Kupferverbindung werden mit 8—10 ccm kalter, doppeltnormaler Natronlauge verrieben, die vom Kupferhydroxyd filtrierte Lösung bei 0° mit Schwefelsäure angesäuert und das ausfallende Nitrosamin mit wenig Soda wieder in Lösung gebracht. Alsdann versetzt man die von einer geringen Trübung befreite, innen und außen mit Eis gekühlte Flüssigkeit aus einer Bürette mit 3-prozent. Permanganat; die violette Farbe verschwindet augenblicklich unter Abscheidung von Braunstein. Obwohl nach Zugabe von 13 ccm das Violett kaum einen Moment bestehen bleibt, unterbrachen wir den Versuch zum Schutze etwa schon entstandenen Nitrosoaldehyds und zogen den gesamten Gefäßinhalt häufig mit Äther aus. (Wäßrige, rotbraune Schicht samt Braunstein = F.) Das mit Glaubersalz getrocknete und im Vakuum bei Zimmertemperatur eingeengte, grasgrüne Extrakt hinterläßt einen schwach bräunlichen, krystallinischen Rückstand; erhitzt man ihn, nachdem er durch Verreiben mit etwas kaltem Äther von wenig Öl befreit ist, in kleinen Portionen (s. o.) mit Wasser, so verflüchtigen sich farblose, glänzende Nadeln, die durch die Lösungsfarbe, den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen *p*-Nitrophenylhydrazin als *o*-Nitrosobenzaldehyd gekennzeichnet sind. Ausbeute 0.05 g vom Schmp. 108—109°.

F wird vom Braunstein filtriert und der gelöste Äther durch Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt; dabei scheiden sich strohgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln (V) vom Schmp. 109—110° aus (0.05 g), die leicht aus erkaltendem Wasser krystallisieren und durch Mangel an Dampfflüchtigkeit und Geruch, sowie durch andere Eigenschaften vom Nitrosobenzaldehyd unterschieden sind. Die nähere Untersuchung des vielleicht noch etwas unreinen Körpers, der vermutlich erst durch die Einwirkung der erwärmten Sodalösung auf den Nitrosoaldehyd erzeugt wird, steht noch aus. Das Filtrat zeigt gegenüber Eisenchlorid und Äther noch immer die Reaktion des Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins; es wird daher mit weiteren 12 ccm des Oxydationsmittels bei 0° behandelt. Die violette Farbe der letzten Tropfen

[1]) Dargestellt nach Baudisch; vergl. unsere Notiz diese Berichte **42**, 2574 [1909].

verschwindet nicht mehr augenblicklich. Durch Wiederholung der bereits beschriebenen Operationen lassen sich wieder je 0.05 g *o*-Nitrosobenzaldehyd und 0.05 g V gewinnen

Als schließlich nochmals 14 ccm Permanganat sehr allmählich hinzugefügt wurden, war kein Nitrosamin, aber auch kein Nitrosoaldehyd mehr nachweisbar, wohl aber schied das letzte Braunstein-Filtrat beim Ansäuern 0.15 g einer krystallinischen, nicht untersuchten Säure ab. Die vereinigten drei Manganrückstände enthielten nichts durch Chloroform Extrahierbares.

b) Oxydation in saurer Lösung.

Man zerlegt 1.9 g *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin-Kupfer mit Lauge, übersäuert nach der Filtration mit 200 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure unter Eiskühlung und läßt zu dem fein suspendierten Nitrosamin bei 0° unter lebhaftem Turbinieren 18 ccm 3-proz. Permanganat hinzutropfen; die Farbe des letzteren verschwindet auch zum Schluß augenblicklich. In der nunmehr grünlich gelben, stechend riechenden Flussigkeit setzen sich die anfänglich suspendierten Flocken bald als schweres Sediment zu Boden und verraten schon durch ihr Aussehen, daß sie kein unverändertes Nitrosamin sind. Wenn eine sorgfältig ausgewaschene Probe nach minutenlangem Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure beim Eintragen in α-Naphtholat nicht mehr kuppelt, wird alles filtriert, der hellgelbe Rückstand in Äther aufgenommen und dieser zur Entfernung von Säuren mit sehr verdünnter Sodalösung (die sich dabei braun färbt und von einer geringen Suspension getrübt wird) extrahiert. Der Rückstand des Ätherauszugs bildet, mit wenigen Tropfen Alkohol gewaschen und auf Ton gepreßt, fast farblose Krystalle (0.2 g), die schon bei 93° schmelzen und sich als nicht ganz reiner, beim Kochen mit Wasser in glänzend weißen Nadeln übergehender *o*-Nitrosobenzaldehyd zu erkennen geben.

Daß er bei der Digestion von Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin mit Schwefelsäure bei Abwesenheit von Kaliumpermanganat in erheblich größerer Menge entsteht (s. o.), mag seinem geringen Widerstand gegen das Oxydationsmittel zuzuschreiben sein.

IV. Oxydation von Anthranil zu o-Nitroso-benzaldehyd.

Wir stellten zunächst fest, daß beim Befolgen der Hellerschen Oxydationsvorschrift[1]), wie zu erwarten war, auch dann kein *o*-Ni-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 164 [1908].

trosobenzaldehyd nachweisbar ist, wenn während der Reaktion strömender Dampf durch die Flüssigkeit streicht[1]).

Folgendes Verfahren führt indes unschwer zum gesuchten Aldehyd: Man läßt zur klaren Lösung von 0.1 ccm Anthranil ($D_4^{19.8}$ = 1.1827)[2]) in 25 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure bei 0° so langsam 3-proz. Kaliumpermanganat aus einer Bürette zutropfen, daß erst nach dem Verschwinden der violetten Farbe jedes Tropfens ein neuer folgt. Obwohl der Farbenumschlag nach Verbrauch von 4.5 ccm immer noch augenblicklich eintritt, begnügten wir uns mit diesem Volumen, da kaum mehr Anthranil zu riechen war; die Flüssigkeit enthält viel einer braunen, harzigen Ausscheidung. Nach Verarbeitung von 5 Portionen, also von 0.5 ccm Anthranil, werden die Lösungen vereinigt, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und von der wäßrigen Schicht getrennt. Das schwach gelbliche, etwas grünstichige Ätherextrakt gibt die darin suspendierte Ausscheidung (s. o.) beim Durchschütteln mit stark verdünnter Sodalösung ab und färbt sich dabei sofort rein

[1]) Bei dieser Gelegenheit einige Bemerkungen zu einer unlängst erschienenen (nicht das Anthranil betreffenden) Mitteilung von G. Heller (diese Berichte **43**, 1907 [1910]), in welcher einer im Vorjahr von Pyman und mir (diese Berichte **42**, 22—98 [1909]) veröffentlichten Untersuchung »neue Erwägungen und Ergänzungen bezw. Berichtigungen« hinzugefügt werden. Es genügt, nur auf die letzteren — und zwar Folgendes — zu erwidern:

a) Nach Heller löst sich Benzisoxazolon »in konzentrierter Salzsäure leichter als in Wasser *(entgegen den Angaben von Bamberger und Pyman)*«. Unsere Angabe lautete (S. 2317): »Es löst sich in Säuren nicht leichter als in Wasser«. Wir hielten es für selbstverständlich, daß darunter verdünnte Säuren verstanden sind; ob und wie es sich in rauchender Salzsäure löst, haben wir gar nicht untersucht.

b) Heller beschreibt *N*-Methyl-benzisoxazolon als farblose Tafeln vom Schmp. 49—50°, wir als strohgelbes, in Eis nicht erstarrendes Öl (S. 2328). Hellers Angabe ist zweifellos die richtige; sein günstigerer Erfolg dürfte daher kommen, daß er mit Methylsulfat, wir mit Jodmethyl methyliert haben. Unser Präparat enthielt offenbar Spuren von Beimengungen, die den Schmelzpunkt stark herabdrücken, ohne die Analysenzahlen — wir führten zwei vollständige Analysen aus — zu beeinflussen. Wir haben das Methylbenzisoxazolon sogar in die *N*-Methyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure, $C_6H_4<^{N(CH_3).OH}_{COOH}$, deren bei 97° liegender Schmelzpunkt von Heller bestätigt wird, übergeführt, aus dieser mit kalter, verdünnter Salzsäure regeneriert (S. 2330) und es trotzdem wieder als Öl erhalten. Man sieht, wie schwierig in diesem Fall die Entfernung minimaler, chemisch nicht nachweisbarer Verunreinigungen ist.

[2]) Brühl, diese Berichte **36**, 3642 [1903].

grasgrün; die Sodaschicht nimmt 0.1 g nicht untersuchter, brauner Säuren auf. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wird die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbad, ein weiterer Teil im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entfernt; alsbald scheiden sich am Rand der Krystallisierschale fast farblose Nadeln vom Schmp. 105—106° (0.2 g) ab, die mit dem Verdunstungsrückstand der Mutterlauge vereint werden, nachdem er auf gekühltem Ton von etwas Anthranil befreit ist (wenige Milligramm vom Schmp. 103°). Die aus Chloroform-Gasolin umkrystallisierten Nadeln erweisen sich durch Schmelzpunkt und Reaktionen als *o*-Nitrosobenzaldehyd. Ausbeute an reinem Präparat etwa 0.15 g.

Die Methode würde sich allenfalls zur Darstellung des Aldehyds eignen, wenn man nicht jedesmal so geringe Mengen Anthranil verarbeiten müßte — wenigstens war die Ausbeute erheblich geringer, als das zehnfache Volumen der Base verwendet wurde[1]):

Die Lösung von 1 ccm Anthranil in 130 ccm vierfachnormaler Schwefelsäure wurde auf 0° abgekühlt — dabei fiel ein Teil des Anthranils emulsionsartig wieder aus — und unter Turbinieren innerhalb 1³/₄ Stunden 45 ccm 3-prozentiges Permanganat unter Eiskühlung tropfenweise hinzugefügt: die violette Farbe verschwand auch zum Schluß fast momentan. Dann schüttelte man die von einem braunen, restlos in Soda löslichem Harz getrübte, noch immer nach Anthranil riechende Flüssigkeit erschöpfend mit Äther aus und verrieb die inzwischen abgesonderten Harzklümpchen im Scheidetrichter mit einem Glasstab bis zur vollständigen Lösung; im ganzen wurden etwa 500 ccm Äther verbraucht. Das Extrakt ergab, nachdem die sauren Stoffe mit ganz verdünnter Sodalösung entzogen waren, 0.2 g etwas gelblichen, schon bei 95° schmelzenden, also noch etwas unreinen Nitrosobenzaldehyd. Die aus der angesäuerten Sodalösung teils direkt, teils beim Stehen, teils nach dem Einengen auf dem Wasserbad ausfallenden Säuren — insgesamt 0.35 g — ließen sich größtenteils aus viel siedendem Wasser umkrystallisieren und schienen, nach dem Verhalten ihrer alkoholischen Lösung gegen Phenylhydrazin zu urteilen, u. a. auch *o, o'*-Azoxybenzoesäure (?) zu enthalten. Sie wurden nicht näher untersucht

V. *Oxydation von Anthranil zu o-Nitro-benzaldehyd*

erfolgt bei Anwendung überschüssigen Permanganats:

Die durch kräftiges Schütteln von 1 g Anthranil mit 300 ccm verdünnter Schwefelsäure (enthaltend 12 g 96-prozentige Säure) bereitete klare Lösung wird tropfenweise unter Eiskühlung und Turbinieren mit 100 ccm 3-prozentigem Kaliumpermanganat versetzt. Der Geruch nach Anthranil ist zum Schluß kaum noch merkbar; das Oxyda-

[1]) Allerdings war auch die Konzentration der Schwefelsäure bei diesem Versuch doppelt so groß als beim vorigen.

tionsmittel wird gegen Ende nur noch langsam entfärbt. Der abgesaugte und mit Wasser ausgewaschene Braunstein enthält außer einem braunen, dampfunflüchtigen Pulver wenige mg *o*-Nitrosobenzaldehyd. Das rotgelbe Braunsteinfiltrat gibt an Äther eine anfangs ölige, bald strahlig-krystallinisch erstarrende Substanz ab; man zieht sie nach Beseitigung des Äthers schnell mit wenig alkalisiertem Wasser aus, saugt ab und destilliert den Rückstand mit Dampf. Die übergehenden weißen, seideglänzenden Nadeln geben sich durch Schmelzpunkt, Geruch und durch die Indigo-Reaktion als reiner *o*-Nitrobenzaldehyd zu erkennen [1]). Ausbeute unter Berücksichtigung des in Lösung verbleibenden Teils annähernd 0.3 g [2]).

Das alkalische Extrakt enthält nicht unbeträchtliche Mengen saurer Stoffe.

Zürich. Anal.-chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

611. Otto Mumm und Georg Münchmeyer: Überführung des Oxymethylen-acetophenons in Benzoyl-brenztraubensäure und einige neue Derivate.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 22. Oktober 1910.)

Anilid-imidchloride aromatischer Säuren lassen sich, wie der eine von uns [3]) kürzlich gezeigt hat, durch Behandeln mit wäßriger Cyankalium-Lösung leicht in die zugehörigen Cyan-azomethine überführen, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.Cl \\ C_6H_5.\ddot{N} \end{array} + KCN = \begin{array}{l} C_6H_5.C.CN \\ C_6H_5.\ddot{N} \end{array} + KCl.$$

---

1) Das *p*-Nitrophenylhydrazon desselben scheint noch nicht beschrieben zu sein; es scheidet sich aus, wenn man alkoholische Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Nitrophenylhydrazin vermischt, wobei die Flüssigkeit rot wird. Es krystallisiert aus Alkohol bei langsamer Abkühlung in orangegelben, glänzenden Blättchen, die unter Aufschäumen — wenige Grade vorher sinternd — bei 257.5—258.5° schmelzen (Vorbad 230°). Es ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, geht aber auf Zusatz von etwas Alkohol sofort mit permanganatartiger Farbe in Lösung.

2) Infolge lokaler Überoxydation kann etwas *o*-Nitrobenzaldehyd auch bei Verwendung geringerer Mengen Permanganat erhalten werden. Der im Text mitgeteilte Versuch ist — wie der IV. — als Ergänzung der Arbeit von Bamberger und Demuth (diese Berichte **36**, 829 [1903]) zu betrachten.

3) Mumm, diese Berichte **43**, 886 [1910].

Mit Salzen von Carbonsäuren liefern sie unter sonst gleichen Bedingungen Diacyl-anilide:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\dot{\dot{C}}.Cl \\ C_6H_5.N \end{array} \xrightarrow{Na.O.Ac} \left[\begin{array}{l} C_6H_5.\dot{\dot{C}}.O.Ac \\ C_6H_5.N \end{array}\right] \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.\dot{C}:O \\ C_6H_5.N.Ac \end{array}.$$

Salzen von Carbonsäuren gegenüber verhalten sich die Jodmethylate und die Methylsulfat-Anlagerungsprodukte der α-alkylierten Isoxazole analog, z. B.:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5.\dot{C}:CH.\dot{\dot{C}}H & \\ O- & N{<}^{J}_{CH_3} \end{array} \xrightarrow{Na.O.Ac} \begin{array}{ll} C_6H_5.\dot{\dot{C}}.CH_2.\dot{C}:O & \\ O & N(CH_3).Ac \end{array}.$$

Das läßt sich verstehen, wenn man berucksichtigt, daß dabei vielleicht als intermediäre Produkte auch Imidhalogenide oder verwandte Stoffe auftreten.

$$\begin{array}{ll} C_6H_5.\dot{C}:CH.\dot{\dot{C}}H & \\ O— & N{<}^{J}_{CH_3} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ll} C_6H_5.\dot{\dot{C}}:CH_2.\dot{\dot{C}}.J & \\ O & N.CH_3. \end{array}$$

Es war demnach wahrscheinlich, daß die Jodmethylate auch mit Cyankalium ebenso wie die Anilid-imidchloride reagieren würden. Wir haben die Reaktion vorläufig am α-Phenyl-isoxazol geprüft, ganz mit dem erwarteten Erfolg. Statt des Jodmethylates benutzten wir das viel leichter zugängliche Anlagerungsprodukt von Methylsulfat. Folgende Gleichung zeigt den Reaktionsverlauf:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5.\dot{C}:CH.\dot{\dot{C}}H & \\ O & N{<}^{SO_4.CH_3}_{CH_3} \end{array} \xrightarrow{KCN} \begin{array}{ll} C_6H_5.\dot{\dot{C}}.CH_2.\dot{\dot{C}}.CN & \\ O & N.CH_3 \end{array}.$$

Die Umsetzung, die in wäßriger Lösung schon bei 0° fast momentan vor sich geht, liefert also unter Aufspaltung des Isoxazolringes ein Derivat der Benzoylbrenztraubensäure, das Benzoyl-brenztraubensäurenitril-α-methylimid. Aus diesem läßt sich leicht die Säure selbst erhalten.

Da nun für α-alkylierte Isoxazole die Oxymethylenketone als Ausgangsmaterial dienen, tut sich hier ein Weg auf, der von einem Oxymethylen-keton zu einer um ein Kohlenstoffatom reicheren Diketon-carbonsäure führt, z. B.:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.CH:\dot{C}H \\ OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.CO.CH:\dot{C}.COOH \\ OH \end{array}.$$

Oxymethylen-acetophenon Benzoyl-brenztraubensäure

Das Benzoylbrenztraubensäurenitril-α-methylimid haben wir stufenweise zur Benzoylbrenztraubensäure und zu Derivaten der Benzoyl-essigsäure abgebaut.

Durch stark gekühlte, konzentrierte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure wird die Nitrilgruppe zur Carboxylgruppe verseift:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).CN \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).COOH.$$

Gelangen verdünnte Mineralsäuren bei Zimmertemperatur zur Einwirkung, so bleibt die Verseifung des Nitrils beim Säureamid stehen; gleichzeitig wird aber die Methylimidgruppe abgespalten:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).CN \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO.NH_2.$$

Es resultiert also das Amid der Benzoyl-brenztraubensäure, welches auf andere Weise bisher noch nicht erhalten worden ist.

Ein Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht, läßt den Ester der Benzoyl-brenztraubensäure entstehen:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).CN \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CO.COOR.$$

Kochen mit verdünnter oder mehrtägiges Stehen bei Zimmertemperatur mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure liefert Benzoyl-brenztraubensäure:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).CN \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CO.COOH.$$

Die große Beständigkeit der Benzoyl-brenztraubensäure gegen kalte, konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, die bei dieser Gelegenheit zu Tage trat, hat uns auf ein gegen früher verbessertes Verfahren zu ihrer Darstellung geführt: Der nach Claisen und Baeyer[1]) leicht zugängliche Benzoylbrenztraubensäureester läßt sich durch Schütteln mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure quantitativ zur Säure verseifen.

Die bisher besprochenen Umwandlungsprodukte unseres Nitrils, die alle in saurer Lösung entstehen, leiten sich von der Benzoylbrenztraubensäure ab. Natriummethylat oder methylalkoholisches Kali dagegen liefern unter Sprengung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ein Derivat der Benzoyl-essigsäure:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3)CN + NaOCH_3$$
$$= C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).OCH_3 + NaCN.$$

In ähnlicher Weise wird bekanntermaßen die Cyangruppe des Brenztraubensäurenitrils durch Natriumhydroxyd abgespalten:

$$CH_3.CO.CN + NaOH = CH_3.CO.OH + NaCN.$$

Daß in dem Reaktionsprodukt des Nitrils mit Natriummethylat wirklich der in der Gleichung formulierte Methylimino-methyläther der Benzoyl-essigsäure vorliegt, haben wir folgendermaßen bewiesen:

[1]) Diese Berichte **20**, 2181 [1887].

1. Der Körper stimmt im Schmelzpunkt und Aussehen mit dem von Mumm[1]) auf andere Weise dargestellten Methyliminoäther der Benzoylessigsäure überein.

2. Wäßrige Chlorwasserstoffsäure führt den Körper in den Methylester der Benzoyl-essigsäure über:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).OCH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CO.OCH_3.$$

3. Mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure entsteht das Methylamid der Benzoyl-essigsäure:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).OCH_3 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).OH.$$

Das letztere hat Mumm[2]) früher auch schon nach einem anderen Verfahren dargestellt.

Von den möglichen Abbauprodukten unseres Nitrils war das Benzoyl-brenztraubensäurenitril, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CN$, noch von besonderem Interesse. Obwohl die Aussichten, es zu bekommen, von vorn herein nur gering waren, nachdem sich einmal die große Reaktionsfähigkeit der Nitrilgruppe gezeigt hatte, haben wir doch eine ganze Reihe dahinzielender Versuche angestellt, aber ohne das erhoffte Resultat.

Einer dieser Versuche lieferte uns einen Stoff, der zwar die empirische Zusammensetzung des gesuchten Nitrils hatte, dessen intensive Farbe und sonstige Eigenschaften sich aber nicht mit der Nitrilformel vertrugen. Ihn haben wir zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet wird. Daselbst werden auch noch zwei weitere Derivate der Benzoyl-brenztraubensäure beschrieben, das γ-Imid derselben, $C_6H_5.C(:NH).CH_2.CO.COOH$, und dessen Amid, $C_6H_5.C(:NH).CH_2.CO.CO.NH_2$, die als Spaltungsprodukte jener farbigen Verbindung erhalten worden sind.

Experimentelles.

Darstellung von α-Phenyl-isoxazol.

Das für die Darstellung des α-Phenylisoxazols nötige Oxymethylen-acetophenon-Natrium wurde nach der Methode von Claisen[3]) durch Kondensation von Acetophenon mit Ameisensäureester mittels Natrium in der üblichen Weise hergestellt. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, den Ameisensäureester im Überschuß anzuwenden. Wenn wir auf 120 g Acetophenon (1 Mol.), statt wie früher 80 g (1 Mol.), 120 g (1 1/2 Mol.) Ameisensäureester zur Einwirkung brachten,

[1]) Inaugural-Dissertation, Kiel 1902, S. 40.

[2]) loc. cit. S. 39.

[3]) Vergl. Zöpfchen, Inaugural-Dissertation, Kiel 1899.

stieg die Ausbeute an Natriumsalz von 100 g auf 150 g. Es scheint demnach, daß ein Teil des Ameisensäureesters durch eine gleichzeitig mit der Hauptreaktion verlaufende Nebenreaktion verbraucht wird. Welcher Art dieselbe ist, haben wir noch nicht ermittelt. Jedenfalls wird es sich empfehlen, den Ameisensäureester auch bei der Darstellung anderer Oxymethylenketone im Überschuß zu nehmen.

Die Überführung des Oxymethylen-acetophenon-Natriums in α-Phenylisoxazol erfolgte nach dem ebenfalls von Zöpfchen[1]) angegebenen Verfahren mit dem Oxim als Zwischenprodukt. Letzteres war bisher immer nur in Portionen von je 8.5 g dargestellt worden; die Ausbeute wurde aber keineswegs geringer, wenn wir viel größere Mengen auf einmal in Arbeit nahmen. Wir gingen gewöhnlich von 25 g der Natriumverbindung aus. Ein geringer Überschuß an Hydroxylaminchlorhydrat (statt 1 Mol. $1^1/_4$ Mol.) verbesserte die Ausbeute.

α-Phenylisoxazol-methylsulfat und saures Sulfat.

$$C_6H_5.\dot{C}:CH.CH \qquad\qquad C_6H_5.\dot{C}:CH.CH$$
$$\dot{O}\quad \ddot{N}\begin{matrix}\diagup SO_4.CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \quad \text{und} \quad \dot{O}\quad \ddot{N}\begin{matrix}\diagup SO_4H.\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung des Methylsulfat-Anlagerungsproduktes wurde eine Mischung äquimolekularer Mengen α-Phenylisoxazol und Methylsulfat in kleinen Portionen unter häufigem Umschütteln im Wasserbade allmählich auf 100° erhitzt. Sehr langsames Erhitzen und gutes Umschütteln sind deshalb nötig, weil sonst die Reaktion leicht mit explosionsartiger Heftigkeit eintritt. Zur Vollendung der Umsetzung wurde die Masse noch ein bis zwei Stunden im Wasserbade gelassen und dann gewöhnlich als Rohprodukt weiter verarbeitet, nachdem orientierende Versuche gezeigt hatten, daß für die folgenden Reaktionen eine weitere Reinigung unnötig ist. Das Methylsulfat-Anlagerungsprodukt hat auf Veranlassung von Claisen Mumm[2]) auf dieselbe Weise schon früher dargestellt und näher untersucht. Die Reindarstellung machte damals mitunter Schwierigkeiten, weil das zunächst als dickflüssiges Öl vorliegende Anlagerungsprodukt häufig erst nach langem Stehen im Exsiccator fest wurde. Wie wir bei der Wiederholung der Versuche fanden, geht das Rohprodukt sofort in rein weiße Krystalle von dem richtigen Schmp. 78—80° über, wenn man es mit sehr gut gekühltem Aceton durchschüttelt. Kocht man dagegen das Anlagerungsprodukt mit Aceton, so geht es im ersten Augenblick in Lösung, bei weiter fortgesetztem Sieden krystallisiert

[1]) S. auch Mumm, Inaugural-Dissertation, Kiel 1902.

[2]) Inaugural-Dissertation, S. 30.

dann allmählich ein weißer Stoff aus, der seinem Schmelzpunkte (185°) und der Analyse nach das saure Sulfat ist.

0.1930 g Sbst.: 0.3284 g CO_2, 0.0752 g H_2O.

$C_{10}H_{11}NO_5S$. Ber. C 46.69, H 4.28.

Gef. » 46.41, » 4.36.

Dieses Verfahren zur Darstellung des sauren Sulfates ist dem früheren — wiederholtes Eindampfen mit Wasser — überlegen. Die Ausbeute war so gut wie quantitativ: aus 6.9 g neutralem wurden, statt der berechneten 6.5 g, 6.2 g saures Sulfat erhalten. Obgleich getrocknetes Aceton »aus der Bisulfitverbindung« zur Anwendung gekommen war, konnte die Umsetzung doch nur unter dem Einfluß geringer Mengen Wassers vor sich gegangen sein:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:CH.CH \\ \quad\;\; \vdots \qquad\quad \ddot{} \\ \quad\;\; O \;-\; N{<}^{SO_4\,CH_3}_{CH_3} + HO\,H \end{array}.$$

Dann mußte aber bei der Reaktion Methylalkohol entstanden und in der Aceton-Mutterlauge nachweisbar sein. Das war in der Tat der Fall, wie sich mittels einer von Kahn[1]) angegebenen Reaktion, deren Zuverlässigkeit vorher durch Kontrollversuche bestätigt wurde, zeigen ließ.

Benzoyl-brenztraubensäurenitril-α-methylimid,
$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).CN$.

Der in der Überschrift genannte Stoff schied sich in fester Form aus, wenn wir eine wäßrige Lösung des α-Phenylisoxazol-methylsulfats oder auch des sauren Sulfats unter guter Kühlung mit Cyankalium behandelten. Dabei trat eine Erscheinung zu Tage, die nicht unerwähnt bleiben soll, obgleich sie nicht aufgeklärt werden konnte. Mitunter erhielten wir nämlich statt eines, wie gewöhnlich, hellgelben, fast weißen Körpers, einen citronengelben als Reaktionsprodukt. Der letztere bildete sich besonders dann, wenn wir die Lösung des Additionsproduktes nicht direkt mit Cyankalium mischten, sondern sie zunächst stark blausauer machten und dann Natronlauge in kleinen Portionen hinzufügten. Beide Stoffe behielten bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln ihre verschiedene Farbe bei. Im übrigen waren sie jedoch, auch in Bezug auf ihre Schmelzpunkte, vollkommen identisch. Vielleicht handelte es sich um zwei sehr labile Isomere, die etwa in dem Verhältnis von Enol- zu Ketoform standen. Die Produkte waren aber nie ganz einheitlich zu bekommen, denn die Intensität ihrer Farbe wechselte je nach den gerade eingehaltenen Bedingungen.

[1]) Pharm. Ztg. 50, 651 [1905].

Deshalb haben wir zur Darstellung des Nitrils gewöhnlich das rohe Anlagerungsprodukt von Methylsulfat an α-Phenylisoxazol benutzt. Es wurde in Wasser aufgenommen und das darin enthaltene unveränderte Isoxazol und Methylsulfat durch Ausäthern entfernt. Beim Eintropfen von wäßrigem Cyankalium in diese — sehr gut gekühlte — Lösung schied sich der gesuchte Stoff ab. Aus Alkohol krystallisierte er in gelblichen Nadeln vom Schmp. 128°. Er war löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Ligroin, schwerer in Chloroform und unlöslich in Wasser, sowie in verdünnten Säuren und Basen.

0.1739 g Sbst.: 0.4530 g CO_2, 0.0833 g H_2O — 0.1496 g Sbst.: 19.6 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O$. Ber. C 70.95, H 5.38, N 15.05.
Gef. » 71.05, » 5.36, » 14.93.

Benzoyl-brenztraubensäure-äthylester, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$.

Wenn das Nitril mit einem Gemisch von gleichen Teilen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Äthylalkohol übergossen und tüchtig durchgeschüttelt wurde, ging es mit rötlicher Farbe in Lösung. Nachdem diese Lösung etwa einen Tag lang sich selbst überlassen worden war, ließ sich durch Wasser ein weißes Produkt fällen, das, durch Ausschutteln mit kaltem Wasser und nachheriges Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt, einheitlich bei 43° schmolz. Die dadurch wahrscheinlich gewordene Zusammensetzung des Körpers als des Benzoylbrenztraubensäure-äthylesters wurde durch einen Vergleich desselben mit dem nach Claisen und Baeyer[1]) hergestellten Ester sichergestellt.

Benzoyl-brenztraubensäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.COOH$.

Das Nitril ging beim Kochen mit verdunnter Chlorwasserstoffsäure allmählich in Lösung. Wurde das Erwärmen dann noch einige Minuten fortgesetzt und schließlich die Lösung abgekühlt, so krystallisierte ein rein weißes Produkt aus, das sich als Benzoylbrenztraubensäure erwies.

0.1758 g Sbst.: 0.3992 g CO_2, 0.0664 g H_2O.

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62.50, H 4.17.
Gef. » 62.11, » 4.24.

Um die genannte Zusammensetzung ganz sicher zu beweisen, haben wir nach Claisen und Brömme[2]) Benzoylbrenztraubensäure

---

[1]) Diese Berichte **20**, 2181 [1887]. [2]) Diese Berichte **21**, 1131 [1888].

als Vergleichspräparat dargestellt. Dabei fanden wir das im folgenden beschriebene einfache Herstellungsverfahren, mit dem wir bessere Resultate erzielten als nach der alten Methode.

Der nach Claisen und Baeyer dargestellte Äthylester wurde mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in einer Stöpselflasche auf der Schuttelmaschine kräftig geschuttelt. Sobald derselbe mit der Säure in Beruhrung kam, färbte er sich eigenartiger Weise intensiv gelb. Nach 30-stundigem Schütteln wurde abgesaugt. Der Ester war dann fast quantitativ in die Säure übergegangen: 3 g Ester lieferten 2.3 g Säure, während die theoretische Ausbeute 2.6 g beträgt.

Benzoyl-brenztraubensäure-α-methylimid,
$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).COOH$.

In wenig mit Kältemischung gekuhlter Chlorwasserstoffsäure lost sich das Nitril mit gelbbrauner Farbe. Aus der kalten Losung fällt nach kurzer Zeit das Benzoylbrenztraubensäure-α-methylimid als gelber Niederschlag aus. Damit dasselbe nicht ungeloste Anteile des Ausgangsprodukts einschließt, muß man letzteres durch kräftiges Schütteln oder Umruhren moglichst vollkommen in Losung zu bringen suchen, bevor die Ausscheidung des Reaktionsproduktes beginnt.

Wenn konzentrierte Salpetersäure als Lösungsmittel benutzt wird, erhält man denselben Körper. Man arbeitet dann so, daß man das Nitril unter guter Kuhlung darin löst und das Umsetzungsprodukt nach kurzem Stehen der Losung durch Zusatz von Eis und Wasser ausfällt.

Aus Alkohol krystallisiert es in gelben Nädelchen vom Schmp. 163°.

Es ist in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich. Verdunnte Natronlauge nimmt es spielend auf, während verdunnte Säure es nicht lost.

Seine alkoholische Losung färbt sich mit Eisenchlorid nach einiger Zeit tief dunkelrot. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Methyliminogruppe verhältnismäßig leicht durch Sauerstoff ersetzt wird:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_2).COOH \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CO.COOH.$$

0.1303 g Sbst.: 0.3074 g CO_2, 0.0671 g H_2O. — 0.1539 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{11}H_{11}NO_3$	Ber. C 64.39,	H 5.37,	N 6.83.	
	Gef » 64.34,	» 5.76,	» 6.52.	

Benzoyl-brenztraubensäure-amid.

Dieses Zwischenprodukt der Verseifung des Nitrils zur Benzoylbrenztraubensäure wurde erhalten, wenn man dasselbe mit kalter ver-

dünnter Chlorwasserstoffsäure behandelte. Dabei verfuhren wir folgendermaßen: Das Nitril wurde zunächst mit einem großen Überschuß, wenigstens drei Molekülen, etwa normaler Chlorwasserstoffsäure in einer Reibschale möglichst innig verrieben und das Ganze dann längere Zeit kräftig geschüttelt. Die gelbe Farbe des in der Säure suspendierten Nitrils ging dabei nach und nach in weiß über. Als nach Verlauf von 36 Stunden abgesaugt wurde, war vollständige Umwandlung in das Amid eingetreten. Dasselbe läßt sich aus Benzol oder aus 50-proz. Alkohol krystallisieren. Aus dem ersteren Lösungsmittel erhält man es in derben, lanzettförmigen, weißen Krystallen, die unter Gasentwicklung bei 138° schmelzen.

In den gebräuchlicheren organischen Lösungsmitteln ist es leicht, in Wasser dagegen schwer löslich. In verdünntem Alkali oder Soda löst es sich wenn auch nicht sehr leicht. Durch sofortiges Ansäuern oder Einleiten von Kohlensäure läßt sich aus der Lösung das Amid regenerieren.

Läßt man dagegen die Lösung des Natriumsalzes längere Zeit stehen, so tritt unter Abscheidung von Acetophenon Zerfall ein:

$$C_6H_5.CO.CH_2\ CO.CO.NH_2$$
$$H\ \ OH$$

Erhitzt man das Amid mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure längere Zeit im siedenden Wasserbade, so bildet es Benzoylbrenztraubensäure.

Mit Eisenchlorid gibt es sofort Dunkelrotfärbung.

0.1756 g Sbst.: 0.4027 g CO_2, 0.0754 g H_2O. — 0.1564 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{10}H_9NO_3$. Ber. C 62.83, H 4.71, N 7.33.
Gef. » 62.54, » 4.80, » 7.39.

Wenn das Amid mit nicht zu verdünnter Natronlauge oder Sodalösung übergossen wird, löst es sich zunächst auf, alsbald krystallisiert aber sein Natriumsalz wieder aus, das verhältnismäßig schwer in Wasser löslich ist. Folgende Natriumbestimmung wurde vom Rohprodukt gemacht.

0.2243 g Sbst.: 0.0821 g Na_2SO_4.
$C_{10}H_8NO_3Na$. Ber. Na 10.80. Gef. Na 11.87.

Methylimino-methyläther der Benzoyl-essigsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).OCH_3$.

Das Nitril wurde mit so viel einer normalen methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat oder Kali, als ein bis zwei Grammmolekülen entspricht, etwa zwei Minuten lang gekocht. Die braunrote Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und der schmutzigbraune

Rückstand, nachdem das überschüssige Alkali durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt worden war, aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Dabei verfuhren wir so, daß wir die rein alkoholische Lösung zunächst wieder abkühlten und von etwa noch ausgeschiedenen, unverändert gebliebenen Anteilen des Nitrils abfiltrierten. Erst dann setzten wir unter Kühlung ganz allmählich Wasser hinzu, und trugen durch Impfen mit einer Spur des Rohproduktes Sorge, daß die Ausscheidung nicht ölig wurde. Bei vorsichtigem Arbeiten erhielten wir auf diese Weise ein reines Produkt, das bei 69° schmolz und mit dem von Mumm[1]) auf anderem Wege dargestellten Methylimino-methyläther der Benzoylessigsäure identisch war.

Äthylalkoholisches Kali liefert unter den gleichen Bedingungen den Äthyläther vom Schmp. 46—47°.

Der Methyläther wurde durch sein Verhalten gegen wäßrige und alkoholische Chlorwasserstoffsäure noch weiter charakterisiert. In ersterer löste er sich spielend auf. Aus dieser Lösung schied sich nach einiger Zeit ein farbloses Öl ab, wie Mumm in seinen Versuchen mit demselben Körper bereits nachgewiesen hat, der Methylester der Benzoyl-essigsäure. Um die Einwirkung von alkoholischer Chlorwassersäure zu prüfen, leiteten wir in die absolut-alkoholische Lösung des Methylimino-äthers unter Kühlung bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas ein und ließen dann, gegen Feuchtigkeit geschützt, etwa einen Tag lang stehen. Den Alkohol verdampften wir alsdann im Vakuum, ohne weiter die Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Der Rückstand, aus Wasser umkrystallisiert, schmolz bei 101—102° und gab mit Eisenchlorid Violettfärbung. Er erwies sich als identisch mit dem Methylamid der Benzoylessigsäure, das von Mumm aus dem α-Phenylisoxazol-methylsulfat durch Einwirkung von Natronlauge nach folgender Gleichung erhalten worden war:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C:CH.CH \\ \quad O \qquad \ddot{N}{<}^{SO_4.CH_3}_{CH_3} \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} C_6H_5.\ddot{C}.CH_2.\dot{C}:O \\ \qquad O \qquad NH.CH_3 \end{array} + NaSO_4(CH_3).$$

Bei dieser Spaltung durch Alkali war immer gleichzeitig mit dem Methylamid ein höher molekularer Stoff von der Formel $C_{20}H_{18}O_2N_2$, dessen Konstitution noch nicht feststeht, in ziemlicher Menge gebildet worden. Als wir die Reaktion zur Darstellung des Vergleichspräparates brauchten, waren wir bestrebt, das Auftreten des störenden Nebenproduktes möglichst zu vermeiden. Unsere Bemühungen hatten

[1]) Inaug.-Dissert. S. 40.

schließlich Erfolg, als wir das Anlagerungsprodukt statt mit einer starken Base mit Bariumcarbonat behandelten.

Eine nicht zu verdünnte wäßrige Lösung von α-Phenylisoxazol-methylsulfat wurde 12—15 Stunden lang mit gefälltem Bariumcarbonat auf der Schüttelmaschine in kräftiger Bewegung gehalten. Die ganze Masse wurde darauf zum Sieden erhitzt und heiß abgesaugt. Der feste Rückstand wurde zur Entfernung etwa darin enthaltenen Methylamids mit Alkohol ausgekocht, das Lösungsmittel verdampft und das zurückbleibende Produkt, in heißem Wasser gelöst, mit dem Hauptfiltrat vereinigt. Beim Erkalten krystallisierte das Methylamid der Benzoylessigsäure vom Schmp. 101—102° aus. Die Ausbeute war gut: 3.3 g α-Phenylisoxazol-methylsulfat lieferten 2.1 g Benzoyl-essigsäure-methylamid und hätten theoretisch liefern sollen 2.2 g.

---

512. Otto Mumm und Georg Münchmeyer: 5-Phenyl-2.3-diketo-pyrrolin, ein dem Isatin entsprechender einkerniger Stoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1910).

Wenn man das in der voraufgehenden Abhandlung beschriebene Benzoylbrenztraubensäurenitril-α-methylimid, $C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).CN$, in alkoholischer Lösung unter Kühlung mit trockner Chlorwasserstoffsäure behandelt, krystallisiert ein dunkelrotes Salz aus — wie im Folgenden gezeigt werden soll —, das 5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolin-Chlorhydrat (Formel I). Wir wollen es der Einfachheit halber Körper A nennen. Es enthält je nach den Darstellungsbedingungen ein oder zwei Moleküle Wasser, die beim Erwärmen im Vakuum abgespalten werden. Das Produkt mit $1H_2O$ läßt sich durch Salzsäure in das mit $2H_2O$ überführen. Das Pikrat krystallisiert ohne Wasser.

Körper A geht beim Aufkochen mit Wasser, oder besser noch beim längeren Stehen mit kaltem Wasser, unter Abspaltung von Methylamin-Chlorhydrat leicht und quantitativ in ein in schönen ziegelroten Blättchen krystallisierendes Produkt, das 5-Phenyl-2.3-diketo-pyrrolin (Formel II) über; es möge Körper B heißen.

Körper B besitzt als einfacher Abkömmling des dem Isatin (Formel IV) entsprechenden einkernigen Produktes, des 2.3-Diketo-pyrrolins (Formel III) einiges Interesse. Letzteres selbst kennt man

noch nicht, von seinen Derivaten nur einige vom Typus des 4.5-Diphenyl-2.3-diketopyrrolins (Formel V), also solche, in denen beide Wasserstoffatome in Stellung 4 und 5 gleichzeitig durch aromatische Reste ersetzt sind. Diese Stoffe sind erst kürzlich von Ruhemann[1]) durch Einwirkung der Natriumverbindungen aromatischer Säureamide auf Phenylpropiolsäureester erhalten worden.

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} HC{-}{-}{-}C{:}N.CH_3,HCl \\ C_6H_5.C.NH.CO \end{array} \quad \text{II.}\ \begin{array}{l} HC{-}{-}{-}CO \\ C_6H_5.C.NH.CO \end{array} \quad \text{III.}\ \begin{array}{l} HC{-}{-}{-}CO \\ HC.NH.CO \end{array}$$

$$\text{IV.}\ \begin{array}{l} CH{:}CH.C \quad\quad CO \\ CH{:}CH.C.NH.CO \end{array} \quad \text{V.}\ \begin{array}{l} C_6H_5.C{-}{-}{-}CO \\ C_6H_5.C.NH.CO \end{array}.$$

Daß in den Körpern A und B keine Derivate der Benzoylbrenztraubensäure vorlagen, war uns von Anfang an klar, obwohl B dieselbe prozentische Zusammensetzung hatte, wie das Nitril dieser Säure. Dagegen sprachen sowohl ihre intensive Farbe, als auch das Ausbleiben der Eisenchlorid-Reaktion. Es mußten vielmehr ringformige Gebilde sein. Wie aber unter den angegebenen Bedingungen aus dem Benzoylbrenztraubensäurenitril-α-methylimid Diketopyrrolin-Derivate entstehen konnen, ist nicht ohne weiteres verständlich. Als intermediäres Produkt tritt sehr wahrscheinlich der dem Nitril zugehorige Iminoäther auf:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3).CN \rightarrow C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.CH_3)C(:NH).OR.$$

Das müssen wir aus folgenden Gründen annehmen. Erstens entsteht Korper A in anderen Lösungsmitteln als Alkohol nicht; Alkohol ist also fur das Eintreten der Reaktion unerläßlich. Zweitens sind die Versuchsbedingungen gerade solche, unter denen auch sonst Nitrile in Iminoäther ubergehen.

Der Iminoäther kann unter Abspaltung von Wasser mit nachfolgender Verseifung direkt das Keto-methylimino-pyrrolin liefern:

$$\begin{array}{l} HC{-}{-}{-}C{:}N.CH_3 \\ C_6H_5.C.OH\ H|N{:}C.O|R + HO|H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HC{-}C{:}N.CH_3 \\ C_6H_5.C.NH.C{:}O \end{array}$$

oder aber, und das halten wir fur viel wahrscheinlicher, es entsteht primär unter Abspaltung von Alkohol eine lactonartige Verbindung, die dann sofort einer intramolekularen Umlagerung anheimfällt:

$$\begin{array}{l} HC{-}{-}{-}C{:}NCH_3 \\ C_6H_5.C.O|H\ RO|.C{:}NH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} HC{-}{-}{-}C{:}NCH_3 \\ C_6H_5.C.NH.C{:}O \end{array}.$$

Diese Umlagerung entspricht durchaus der Umwandlung von am Sauerstoff substituierten Säureamiden in die entsprechenden Isomeren,

[1]) Journ. Chem Soc. London 95, 984, 1603 [1909]; 97, 462, 1438 [1910].

welche den Substituenten am Stickstoff enthalten, eine Reaktion, welche gewöhnlich außerordentlich leicht eintritt[1]).

Einen Beweis für die Richtigkeit der für Körper A und B aufgestellten Formeln liefert das Verhalten des Körpers B gegen kalte Natronlauge. An und für sich ziegelrot, löst er sich darin mit blauvioletter Farbe auf. Nach wenigen Minuten verschwindet die Farbe, und aus der nunmehr wasserklaren Lösung fällt beim Ansäuern ein weißer Stoff aus, das Benzoyl-brenztraubensäure-γ-imid:

$$\begin{array}{l} \quad HC \qquad C:O \\ C_6H_5.\ddot{C}.NH.\dot{C}:O \\ \qquad\ \ H \quad OH \end{array} \quad \succ \quad C_6H_5.C(:NH).CH_2.CO.COOH$$

Die Umsetzung verläuft also ganz analog wie beim Isatin. Daß in dem Reaktionsprodukte wirklich die angegebene Säure und nicht das mit ihr isomere Amid der Benzoylbrenztraubensäure vorliegt, ergibt sich aus Folgendem: Das Amid hatten wir früher schon[2]) nach einem Verfahren dargestellt, welches jeden Zweifel an der Richtigkeit der Formel ausschließt; mit diesem ist unser Reaktionsprodukt nicht identisch. Es ist im Gegensatz zu dem richtigen Amid eine starke Säure, die durch Kohlensäure aus ihrem Natriumsalz nicht gefällt wird. Die Lösung seines Natriumsalzes ist beständig, während das Amid unter gleichen Bedingungen Acetophenon abspaltet. Die Eisenchlorid-Reaktion endlich bleibt bei der Säure zwar nicht aus, ist aber viel weniger intensiv wie bei dem isomeren Amid.

Für die Richtigkeit der für Körper B aufgestellten Formel spricht auch sein Verhalten gegen Ammoniak, das, den Erwartungen gemäß, das Amid des Benzoyl-brenztraubensäure-γ-imids liefert:

$$\begin{array}{l} \quad HC \qquad C:O \\ C_6H_5.\ddot{C}.NH.\dot{C}:O \\ \qquad\ \ H \quad NH_2 \end{array} \quad \succ \quad C_6H_5.C(:NH).CH_2.CO.CO.NH_2.$$

Ein weiterer Beweis liegt in der Tatsache, daß alle Versuche, die Imidgruppe im Körper B durch Sauerstoff zu ersetzen, erfolglos waren.

Um Körper A und B weiter zu charakterisieren, haben wir einige ihrer Abkömmlinge dargestellt. Dabei trat eine weitgehende Analogie mit dem Isatin zutage.

[1]) Vergl. z. B. Mumm, diese Berichte 43, 886 [1910].

[2]) S. die voraufgehende Abhandlung S. 3342.

Das Oxim, das Phenylhydrazon und das *p*-Nitro-phenylhydrazon von folgenden Formeln:

$$\begin{array}{l} HC\text{——}C:N.OH \\ \quad \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_5.C.NH.C:O \end{array} , \quad \begin{array}{l} HC\text{——}C:N.NH.C_6H_5 \text{ (resp. } C_6H_4.NO_2) \\ \quad \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_5.C.NH.C:O \end{array}$$

entstehen, wenn man Körper *B* in alkoholischer oder in Eisessiglösung mit chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Nitrophenylhydrazin kocht. Unter den gleichen Bedingungen bilden sie sich ebenso leicht aus Körper *A*, z. B.:

$$\begin{array}{l} HC\text{ -- }C:N.CH_3 \\ \quad \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_5.C.NH.C:O \end{array} , HCl + H_2N.OH =$$

$$\begin{array}{l} HC \qquad C:N.OH \\ \quad \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_5.C.NH.C:O \end{array} + NH_2.CH_3, HCl.$$

Durch den Verlauf dieser letzten Umsetzung ist der Platz des Oxim- resp. Hydrazonrestes sicher festgelegt.

Das Oxim ist intensiv gelb, das Phenylhydrazon gelbrot, das Nitrophenylhydrazon dunkelrot. Das zuletzt genannte löst sich in Alkalien mit blauer Farbe, wahrscheinlich als Isonitroverbindung, und wird durch Säuren aus dieser Lösung unverändert wieder gefällt. Das Monoxim läßt sich mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin nur in alkalischer Lösung in Reaktion bringen. Ob aber dem Dioxim die zu erwartende ringförmige Formel oder eine solche mit offener Kette zukommt, hat sich nicht sicher entscheiden lassen. Die Tatsache, daß das Dioxim weiß ist, spricht mehr für letzteres.

Körper B, sonst in Wasser fast unlöslich, bildet beim Schütteln mit verdünnter, schwefliger Säure eine farblose Lösung. In ihr ist er in Form eines sehr unbeständigen Anlagerungsproduktes enthalten, denn beim Eindunsten scheidet er sich unverändert wieder aus. Das entsprechende Additionsprodukt von Natriumbisulfit läßt sich in fester Form isolieren. Es ist weiß und liefert nach dem Ansäuern und Eindampfen ebenfalls Körper B wieder zurück.

Mehr noch als in diesem Verhalten gegen Natriumbisulfit kommt die Strukturanalogie des Körpers B mit dem Isatin darin zum Ausdruck, daß er (ebenso wie übrigens auch die entsprechende Diphenylverbindung von Ruhemann) die Indophenin-Reaktion gibt. Beim Schütteln seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit thiophenhaltigem Benzol tritt intensive Grünfärbung ein (beim Isatin und beim Diphenyl-diketo-pyrrolin Blaufärbung).

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die dem Körper A zugrunde liegende Base. Man stellt sie am besten dar, indem man die wäßrige

Lösung des roten Salzes mit Natriumbicarbonat versetzt. Sie hat die Zusammensetzung der Ammoniumbase:

$$\begin{array}{l} HC{-\!-\!-}C{:}NH(CH_3).OH \\ C_6H_5.C.NH.C{:}O \end{array}$$

Diese kann aber nicht vorliegen, denn sie müßte wie ihr Chlorhydrat rot sein. Statt dessen ist sie schwach grünlich-gelb. Ferner müßte sie stark basische Eigenschaften haben, was auch nicht zutrifft. Ähnliche Verhältnisse sind des öfteren, hauptsächlich von Hantzsch[1]), bei anderen organischen Basen und deren Salzen beobachtet worden. Nach ihm erklärt sich diese Erscheinung bekanntlich dadurch, daß die primär wirklich entstehende echte Ammoniumbase nicht beständig ist, vielmehr unter Wanderung der Hydroxylgruppe in eine Verbindung von anderer Konstitution und infolgedessen auch Farbe, die »Pseudobase« übergeht. Das Wahrscheinlichste ist in unserem Falle eine Wanderung der Hydroxylgruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom:

$$:C{:}NH(CH_3).OH \longrightarrow :C(OH).NH.CH_3.$$

Das Molekül Wasser läßt sich durch Erhitzen im Vakuum nicht abspalten, ist also, wie die Formel es verlangt, konstitutionell gebunden.

Die auffälligste Eigenschaft dieser Pseudobase ist, daß sie mit Natronlauge ein ebenso intensiv rotes Salz bildet, wie mit Chlorwasserstoffsäure. Die Salze haben außer der Farbe noch das gemeinsam, daß sie beide mit zwei Molekülen Wasser krystallisieren. Sie müssen also zweifellos analoge Konstitution besitzen.

Im Folgenden sind für die wichtigeren der von uns untersuchten Stoffe von den möglichen tautomeren Formeln diejenigen zusammengestellt, welche nach unserer Ansicht am besten der Farbe und dem sonstigen Verhalten gerecht werden:

$$\begin{array}{l} HC{-\!-\!-}C{:}O \\ C_6H_5.C.NH.C{:}O \end{array} \qquad \begin{array}{l} HC{=\!=\!=}C.ONa \\ C_6H_5.C{:}N.C{:}O \end{array}$$

Phenyl-diketo-pyrrolin ziegelrot — dessen Natriumsalz blau-violett

$$\begin{array}{l} HC{-\!-\!-}C(OH).NH.CH_3 \\ C_6H_5.C.NH.C{:}O \end{array}$$

Pseudobase grünlich-gelb

$$\begin{array}{l} HC{-\!-\!-}C{:}N.CH_3,HCl \\ C_6H_5.C.N{:}C.OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} HC{-\!-\!-}C{:}N.CH_3 \\ C_6H_5.C.N{:}C.ONa \end{array}$$

deren Salze
intensiv rot; enthalten 2 Mol. H_2O.

---

[1]) Z. B. diese Berichte **33**, 760 [1900]; **37**, 3434 [1904].

Das Phenyl-diketo-pyrrolin muß wegen seiner frappanten Ähnlichkeit mit dem Isatin auch analog konstituiert sein, also die Lactamformel[1]) besitzen. Den beiden roten Salzen des Phenyl-keto-methylimino-pyrrolins haben wir die Lactimformel beigelegt, weil die Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff größer ist als zum Stickstoff. Würde ihnen die Lactamformel zukommen, so müßte übrigens auch ihre Farbe statt viel intensiver, schwächer sein als diejenige des Diketo-pyrrolins, entsprechend der von Willstätter[2]) aufgefundenen Tatsache, daß die Gruppe $C:N.CH_3$ ein schwächerer Chromophor ist, als die Gruppe C:O. Bei der Formulierung des blauvioletten Natriumsalzes haben wir uns der Ruhemannschen[3]) Auffassung des ebenfalls blauvioletten Natriumsalzes des Isatins angeschlossen. Ruhemann hat seine Formel aus der Tatsache hergeleitet, daß die Fähigkeit zur Bildung violetter Salze bestehen bleibt, wenn im Isatin die α-ständige Ketongruppe durch einen der zweiwertigen Reste :N.OR oder $:CH.C_6H_5$ substituiert wird, jedoch verschwindet, wenn diese Reste an das β-Kohlenstoffatom treten. Beim Natriumsalz des Phenyl-diketo-pyrrolins gibt nur diese Formel eine Erklärung dafür, weshalb die Farbe so ungleich viel tiefer ist, als bei dem Natriumsalz der entsprechenden Methylimino-Verbindung, und weshalb bei dem violetten Natriumsalz fast momentan unter Entfärbung Sprengung des Ringes erfolgt, während das rote Salz der Methylimino-Verbindung selbst gegen konzentriertes Alkali recht beständig ist. So findet durch unsere Beobachtungen am Phenyl-diketo-pyrrolin Ruhemanns Formel für die Natrium-Verbindung des Isatins eine Stütze.

Obwohl die Spaltung mittels Natronlauge bei dem Isatin, dem Diphenyl-diketo-pyrrolin und dem Phenyl-diketo-pyrrolin durchaus gleich verläuft, zeigen die Spaltungsprodukte insofern ein verschiedenes Verhalten, als diejenigen der beiden ersten Stoffe unter Abspaltung von Wasser außerordentlich leicht den Ring wieder zurückbilden, während das Spaltungsprodukt des letzteren sich jedem Versuche, es wieder zum Ringe zu schließen, bisher widersetzt hat. Es hat das vielleicht seinen Grund in einem verschiedenen Bau des Moleküls. Für die Spaltungsprodukte der beiden Diketo-pyrroline sind folgende beiden tautomeren Formeln möglich:

$$\begin{array}{l}(H\ resp.)\ C_6H_5.\ddot{C}.CO.COOH\\ \qquad\qquad C_6H_5.C.NH_2\end{array}\quad \text{und}\quad \begin{array}{l}(H\ resp.)\ C_6H_5.CH.CO.COOH\\ \qquad\qquad C_6H_5.C:NH\end{array}.$$

[1]) Wegen der Konstitution des Isatins vergl. Hartley und Dobbie, Journ. Chem. Soc. **75**, 649 [1899]; v. Baeyer, diese Berichte **33**, Sonderheft S. 64 [1900].

[2]) Z. B. Willstätter und Piccard, diese Berichte **41**, 1458 [1908].

[3]) Journ. Chem. Soc. **95**, 986 [1909].

Da das Spaltungsprodukt des Diphenyl-diketo-pyrrolins ebenso leicht wie dasjenige des Isatins den Ring wieder schließt, müssen wir annehmen, daß es auch, wie letzteres, eine Aminogruppe enthält. Ihm würde demnach die erste der beiden tautomeren Formeln beizulegen sein. Das Spaltungsprodukt des Phenyl-diketo-pyrrolins hätte dagegen wegen seiner Unfähigkeit, sich zu anhydrisieren, die zweite der tautomeren Formeln.

Eine Art sterische Hinderung könnte vielleicht die Ursache sein, weshalb von den beiden, sonst vollkommen analog zusammengesetzten Stoffen der eine anscheinend als ungesättigte Aminosäure, der andere als gesättigte Iminosäure auftritt. Die in dem einen Stoffe am β-Kohlenstoffatom stehende Phenylgruppe kann nämlich dieses für die Aufnahme noch eines Wasserstoffatomes unfähig machen, während ein Wasserstoffatom an derselben Stelle einen derartigen Einfluß nicht ausübt.

Experimentelles.

5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolin-Chlorhydrat (Körper A),

$$\begin{array}{l} \quad\;\; HC \text{---} C:NCH_3, HCl \\ C_6H_5.\ddot{C}.N:\dot{C}.OH \end{array}$$

Das Benzoyl-brenztraubensäurenitril-α-methylimid, $C_6H_5.CO.CH_2.C:(N.CH_3).CN$, gut getrocknet und fein gepulvert, wurde mit entwässertem Methylalkohol übergossen, und zwar wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, daß beim Umschütteln ein dicker Brei entstand. In diesen leiteten wir unter Kühlung mit Kältemischung gut getrockneten Chlorwasserstoff ein. Um der Gefahr des Zurücksteigens vorzubeugen, ließen wir das Einleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit eintauchen. Der Kolben war mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen. Bei häufigem Umschütteln ging das Nitril allmählich mit dunkelroter Farbe in Lösung. Sobald Sättigung mit Chlorwasserstoff eingetreten war, wurde das Einleitungsrohr verschlossen und die Masse etwa zwei Tage lang im Eisschrank sich selbst überlassen. Im Verlaufe dieser Zeit begann gewöhnlich schon die Abscheidung dunkelroter, glänzender Nädelchen, die durch nachhaltiges Abkühlen der Lösung noch vervollständigt wurde. Nach dem Absaugen erhielten wir durch nochmaliges Abkühlen eine zweite und häufig sogar noch eine dritte Portion desselben Stoffes, wohl deshalb, weil die Lösung vorher noch nicht die für die Bildung des wasserhaltigen Salzes nötige Menge Wasser angezogen gehabt hatte. Bisweilen erwies es sich sogar als notwendig, durch Zusatz von wenigen Tropfen Wasser die Krystallisation zu vervollständigen. Ein Überschuß von Wasser

mußte dabei aber sorgfältig vermieden werden. Die Gesamtausbeute blieb nicht viel hinter der berechneten zurück.

Das Produkt reizt stark zum Niesen und ist etwas hygroskopisch

Es löst sich in Wasser, Alkohol und Essigester leicht, in Aceton und Chloroform schwer, in Äther und Benzol nicht. Das Rohprodukt ist ohne weitere Reinigung analysenrein. Schmelzpunkt etwa 114°. Es enthält nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure noch zwei Moleküle Wasser, die unter 15 mm Druck durch mehrstündiges Erhitzen, anfangs auf 50°, später auf 100°, abgegeben werden.

0.1212 g Sbst.: 0.2283 g CO_2, 0.0633 g H_2O. — 0.3237 g Sbst. verloren beim Erhitzen im Vakuum 0.0431 g an Gewicht.

$C_{11}H_{11}ON_2Cl, 2H_2O$. Ber. C 51.06, H 5.80, H_2O 13.93.
Gef. » 51.37, » 5.84, » 13.32.

Eine Verbindung, welche statt 2 Mol. nur 1 Mol. Wasser enthielt, im übrigen aber mit der vorigen vollkommen identisch war, konnten wir isolieren, wenn wir die rote methylalkoholische Lösung gleich nach dem Sättigen mit Salzsäure im Vakuumexsiccator verdunsten ließen. Der Rückstand war nicht ganz einheitlich, ließ sich aber durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther einigermaßen reinigen. Schmp. 147—150°.

0.2039 g Sbst.: 0.4074 g CO_2, 0.1062 g H_2O. — 0.2383 g Sbst. verloren beim Erhitzen im Vakuum 0.0163 g an Gewicht.

$C_{11}H_{11}ON_2Cl, H_2O$. Ber. C 54.88, H 5.41, H_2O 7.48.
Gef. » 54.49, » 5.83, » 6.84.

Wenn man das mit 1 Mol. Wasser krystallisierende Produkt mit sehr wenig konzentrierter Chlorwasserstoffsäure übergoß, ging es allmählich in dasjenige mit 2 Mol. Wasser über.

Für die folgenden Versuche haben wir das Produkt mit 2 Mol. Wasser benutzt, weil es sich leichter darstellen läßt als das andere und als Rohprodukt schon rein ist.

Pikrinsaures Salz vom 5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolin,

$$\begin{array}{l} HC - C:N.CH_3, C_6H_2(NO_2)_3.OH \\ C_6H_5.\dot{C}.N:\dot{C}.OH \end{array}$$

Das chlorwasserstoffsaure Salz (Körper A) wurde in Wasser gelöst und mit einer konzentrierten Pikrinsäurelösung versetzt. Sofort schied sich ein gleichfalls dunkelrot gefärbter Körper aus, der sich aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ. Er ist löslich in Aceton, Essigester und Chloroform, schwerer in Wasser und Alkohol und unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin Der Schmelzpunkt liegt bei 178°.

0.1634 g Sbst.: 0.2948 g CO_2, 0.0521 g H_2O. — 0.1341 g Sbst.: 19.6 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{17}H_{13}N_5O_8$. Ber. C 49.16, H 3.13, N 16.87.
Gef. » 49.21, » 3.57, » 16.70.

Das Salz enthält kein Krystallwasser. Bei längerem Stehen mit Wasser liefert es, ebenso wie das chlorwasserstoffsaure Salz, den ziegelroten Körper (B).

Pseudoammoniumbase des 5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolins, HC — C(OH).NH.CH_3
C_6H_5.C.NH.C:O

Die Pseudobase stellt man aus dem chlorwasserstoffsauren Salz (Körper A) am besten durch Behandeln desselben mit Natriumbicarbonat dar. Die Umsetzung erfolgt momentan beim Vermischen der wäßrigen Lösungen unter Erwärmung und Entwicklung von Kohlendioxyd. Es empfiehlt sich, dabei zu kühlen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als grünlich-gelber Körper aus, der gegen Säuren sowohl wie Basen sehr empfindlich ist. Aus wäßrigem Methylalkohol läßt er sich umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf, weil anscheinend schon vor dem Schmelzen teilweise Zersetzung eintritt. Er liegt zwischen 110° und 120°. Die Pseudobase ist in Wasser, Äther und Ligroin sehr schwer, in Benzol schwer und in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure bildet das rote salzsaure Salz zurück. Mit verdünnter Natronlauge entsteht ebenfalls eine rote Lösung, aus welcher überschüssige Lauge ein dunkelrotes Natriumsalz, von dem im nächsten Abschnitt die Rede sein wird, ausfällt.

0.2025 g Sbst.: 0.4821 g CO_2, 0.1168 g H_2O.

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 64.71, H 5.88.
Gef. » 64.93, » 6.45.

Aus Körper A läßt sich die Pseudobase, statt mit Natriumbicarbonat, auch mit Natronlauge darstellen, wenn sorgfältig jeder Überschuß vermieden wird.

Natriumsalz des 5-Phenyl-2-keto-3-methylimino-pyrrolins,
HC — C:N.CH_3
C_6H_5.C.N:C.ONa + $2H_2O$.

Am besten geht man bei der Darstellung dieses Salzes, statt von der Pseudoammoniumbase, direkt von Körper A aus. Dieser wird in

[1]) Das analog unserer Pseudobase zusammengesetzte *p*-Methylisatin-*β*-*p*-toluid, selbst goldgelb, bildet mit konzentrierter Natronlauge auch ein rotes Salz (Paul J. Meyer, diese Berichte **16**, 2264 [1883]).

sehr wenig Wasser suspendiert und unter gutem Umrühren allmählich mit eiskalter Natronlauge versetzt. Bei vorsichtigem Arbeiten läßt sich zunächst die Abscheidung der Pseudobase, darauf die Bildung einer roten Lösung und schließlich das Ausfallen des Natriumsalzes beobachten [1]). Letzteres wird zur Beseitigung der Natronlauge auf Ton abgepreßt, noch ein- bis zweimal mit sehr wenig eiskaltem Wasser verrührt, wieder auf Ton gebracht und schließlich im Vakuum vollständig getrocknet.

Der Körper zersetzt sich bei mehrtägigem Stehen allmählich, indem dabei die anfangs rote Farbe in braun übergeht. Er ist auch hygroskopisch. In Alkohol und Wasser löst er sich ziemlich leicht, in Äther, Benzol und Ligroin nicht. In Chlorwasserstoffsäure löst er sich spielend unter Umwandlung in das rote salzsaure Salz. Kohlensäure in die wäßrige Lösung des Natriumsalzes eingeleitet, fällt die Pseudobase. Für die Analysen wurde das in der angegebenen Weise gereinigte Rohprodukt, das bei 80—85° schmolz, benutzt.

0.1365 g Sbst.: 0.2698 g CO_2, 0.0731 g H_2O. — 0.1438 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 756 mm). — 0.1650 g Sbst.: 0.0393 g Na_2SO_4. — 0.1535 g Sbst. verloren beim Erhitzen im Vakuum 0.0240 g an Gewicht.

$C_{11}H_9ON_2Na$, 2 H_2O.

Ber.	C 54.10,	H 5.33,	N 11.48,	Na 9.43,	H_2O 14.75.
Gef.	» 53.91,	» 5.99,	» 11.10,	» 7.72,	» 15.63.

5-Phenyl-2.3-diketo-pyrrolin (Körper B).

$$\begin{array}{l} \quad\;\; HC\text{ — }C:O \\ C_6H_5.C.NH.C:O \end{array}$$

Wenn Körper A, in Wasser suspendiert, etwa einen Tag lang unter häufigem Umschütteln stehen bleibt, wandelt er sich vollständig in den in der Überschrift genannten Stoff um. Da derselbe in Wasser sehr schwer löslich ist, scheidet er sich aus der Lösung ab. Aus Alkohol krystallisiert, erhält man ihn in charakteristischen, ziegelroten Blättchen vom Schmp. 210°.

In Alkohol, Essigester und Aceton leicht löslich, in Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser schwer, in Äther unlöslich.

0.1566 g Sbst.: 0.3969 g CO_2, 0.0596 g H_2O. — 0.1249 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{10}H_7NO_2$.	Ber.	C 69.36,	H 4.05,	Cl 8.09.
	Gef.	» 69.12,	» 4.26,	» 8.07.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure wirkt auf Körper B in der Kälte nicht ein. Erst bei längerem Erwärmen im kochenden Wasserbade tritt allmählich Lösung ein, und beim Abkühlen krystallisiert dann Benzoylbrenztraubensäure aus. Konzentrierte Schwefelsäure ist bei

Zimmertemperatur, selbst bei tagelangem Stehen, ebenfalls wirkungslos.

In verdünnter Natronlauge löst sich Körper B spielend leicht. Die Lösung ist im ersten Augenblick blauviolett, wird aber alsbald wasserklar. Die dabei vor sich gehende Umsetzung wird im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Wenn man Körper B statt mit Natronlauge mit absolut-alkoholischem Natriumalkoholat behandelt, geht er gleichfalls mit blauvioletter Farbe in Lösung. Wird Feuchtigkeit ausgeschlossen, so verschwindet die Farbe erst nach ein bis zwei Tagen. Aus der frisch bereiteten Lösung wird durch Ansäuern der ursprüngliche Körper B regeneriert, ein Zeichen dafür, daß das violette Produkt im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung hat, wie jener.

Das Benzoyl-brenztraubensäure-γ-imid,

$$C_6H_5.C(:NH)CH_2.CO.COOH,$$

fällt als weißer Niederschlag aus, wenn man die anfangs blauviolette, dann wasserklare Lösung von Körper A ansäuert. Um ein möglichst reines Rohprodukt zu erhalten, arbeitet man am besten nicht in rein wäßriger, sondern in wäßrig-alkoholischer Lösung. Man suspendiert Körper A in einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Alkohol und fügt unter Umschütteln in kleinen Portionen wäßrige Natronlauge hinzu, bis keine Blauviolett-Färbung mehr auftritt. Nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure krystallisiert dann die Iminosäure fast rein in weißen Blättchen aus.

Sie löst sich in Alkohol, Aceton und Essigester leicht, in Benzol und Wasser ziemlich und in Äther, Ligroin und Chloroform sehr schwer. In Natronlauge löst sie sich sehr leicht und wird, im Gegensatz zu dem isomeren Amid, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO.NH_2$, aus dieser Lösung durch Kohlensäure nicht wieder gefällt. Durch Mineralsäuren dagegen wird sie unverändert wieder abgeschieden. Aus Benzol krystallisiert sie in kleinen Nädelchen und aus 50-prozentigem Alkohol in sechsseitigen Tafeln, die unter Aufschäumen bei 161° schmelzen. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid orangerot.

0.1611 g Sbst.: 0.3743 g CO_2, 0.0607 g H_2O. — 0.1247 g Sbst.: 0.2860 g CO_2, 0.0544 g H_2O. — 0.1347 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{10}H_9NO_3$.	Ber.	C 62.83,	H 4.71,	N 7.33.
	Gef.	» 63.37, 62.55,	» 4.21, 4.88,	» 7.37.

Benzoylbrenztraubensäure-amid-γ-imid,

$$C_6H_5.C(:NH).CH_2.CO.CO.NH_2.$$

Wenn Körper B mit konzentriertem Ammoniak bei Zimmertemperatur kräftig durchgeschüttelt wird, geht er mit derselben vorüber-

gehenden Violettfärbung, wie sie Natronlauge hervorbringt, in Lösung. Gleichzeitig beginnt die Abscheidung eines hellbraunen Niederschlages, der aus Wasser in weißen Blättchen, aus 50-prozentigem Alkohol in derben Prismen krystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren, am besten aus verdünntem Alkohol, schmilzt der Körper ohne Gasentwicklung bei 158—159°. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid ebenso orangerot gefärbt, wie diejenige der Säure. In Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Wasser ist das Amid leicht löslich, in Äther und Ligroin dagegen sehr schwer. Es hat weder basische, noch saure Eigenschaften.

0.1025 g Sbst.: 0.2376 g CO_2, 0.0506 g H_2O. — 0.0484 g Sbst.: 0.1120 g CO_2, 0.0240 g H_2O. — 0.1631 g Sbst : 20.2 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_2$.	Ber.	C 63.16,	H 5.26,	N 14.74.
	Gef.	» 63.22, 63.11,	» 5.52, 5.55,	» 14.26.

Sowohl das Amid des Benzoylbrenztraubensäure-γ-imids, als auch die Säure selbst lassen sich in Benzoyl-brenztraubensäure überführen. Zu dem Zwecke löst man sie in 50-prozentigem Alkohol, dem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt sind, und läßt den Alkohol auf dem Wasserbade allmählich verdunsten. Aus der zurückbleibenden wäßrigen Lösung krystallisiert beim Erkalten Benzoylbrenztraubensäure aus, die aus 50-prozentigem Alkohol in rein weißen, langen Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt krystallisiert. Der Mischschmelzpunkt wird nicht herabgedrückt.

Anlagerungsprodukte von schwefliger Säure und von Natriumbisulfit an das Phenyl-diketo-pyrrolin.

Das Phenyl-diketo-pyrrolin, selbst ziegelrot und wasserunlöslich, liefert beim längeren Schütteln mit wäßriger, schwefliger Säure eine farblose Lösung. In derselben ist es in Form eines sehr unbeständigen Anlagerungsproduktes enthalten, wie daraus hervorgeht, daß es beim Eindunsten unverändert wieder ausfällt. Selbst wenn die Lösung in einem Strome von schwefliger Säure unter vermindertem Druck eingedunstet wird, besteht der Rückstand ausschließlich aus dem Phenyl-diketo-pyrrolin.

Dagegen konnte das jedenfalls analog zusammengesetzte Anlagerungsprodukt von Natriumbisulfit in festem Zustande isoliert werden, wenn auch nicht in reiner Form. Da nämlich die Bisulfitverbindung in Wasser außerordentlich leicht löslich ist, mußte in wäßrig-alkoholischer Lösung gearbeitet werden. Dann ist aber die Gefahr vorhanden, daß mit dem Anlagerungsprodukt zusammen festes Natriumbisulfit ausfällt. Auf Zusatz von einer Lösung von Natriumbisulfit in wäßrigem Alkohol zu der alkoholischen Lösung des Körpers B schied sich allmählich ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und durch mehrmaliges Ausschütteln mit Alkohol gereinigt wurde. Die Analysen gaben für Körper verschiedener Darstellung abweichende Werte,

so daß sich eine Formel für das Anlagerungsprodukt nicht angeben läßt. Löst man dasselbe in Wasser und dunstet nach dem Ansäuern ein, so erhält man Körper B zurück.

Oxim des Phenyl-diketo-pyrrolins, $\begin{array}{l} HC \;-\; C:N.OH \\ C_6H_5.C.NH.C:O \end{array}$

Beim Kochen von Körper A oder B mit Hydroxylaminchlorhydrat in Alkohol entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus der bald das Oxim als gelber Niederschlag ausfällt. Durch Wasserzusatz wird das überschüssige, etwa mit auskrystallisierte Hydroxylaminsalz in Lösung gebracht und nach längerem Abkühlen abgesaugt. Das Oxim krystallisiert aus Alkohol in rechteckigen, glänzenden, gelben Tafeln, die sich in einem auf 190° vorgewärmten Bade bei 213° zersetzen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform ziemlich schwer, in Äther, Benzol und Ligroin kaum löslich. In verdünnten Alkalien löst es sich mit brauner Farbe.

Die Verbrennung des Körpers nach Liebig machte Schwierigkeiten, bessere Resultate erhielten wir nach der Dennstedtschen Methode.

0.1233 g Sbst.: 0.2895 g CO_2, 0.0516 g H_2O. — 0.1335 g Sbst.: 0.3120 g CO_2. — 0.1334 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 774 mm).

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. C 63.83, H 4.26, N 14.89.
Gef. » 64.04, 63.74, » 4.68, » 14.41.

Dioxim.

Versetzt man die Lösung des Monoxims in verdünnter Natronlauge mit etwas mehr als einem Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und läßt sie dann einige Stunden stehen, so entfärbt sich die anfangs braune Lösung fast ganz. Beim Ansäuern fällt nunmehr ein Produkt aus, das aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 181—182° krystallisiert und die Zusammensetzung des Dioxims des Phenyl-diketopyrrolins hat. Wegen der Konstitution desselben sei auf den allgemeinen Teil verwiesen.

In Alkohol, Wasser und Aceton ist es leicht, in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform schwer löslich.

Die Stickstoffbestimmung lieferte nur dann ein brauchbares Resultat, wenn die Substanz sehr innig mit Kupferoxyd verrieben, verbrannt wurde.

0.1198 g Sbst.: 0.2385 g CO_2, 0.0545 g H_2O. — 0.1112 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 54.30, H 4.98, N 19.00.
Gef. » 54.30, » 5.09, » 18.71.

Phenylhydrazon des Phenyl-diketo-pyrrolins,

$$\begin{array}{l} HC \text{ --- } C{:}N.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C.NH.C{:}O \end{array}$$

Das Phenylhydrazon entsteht sehr leicht, wenn man Körper A oder auch Körper B in wenig Alkohol mit einem kleinen Überschuß von Phenylhydrazin-Chlorhydrat kocht. Zunächst erfolgt Lösung, und bei fortgesetztem Sieden beginnt alsbald die Abscheidung eines gelbroten Niederschlages, dessen Menge beim Abkühlen der Lösung noch zunimmt. Zusatz von etwas Wasser fällt den Rest aus und beseitigt gleichzeitig etwa ungelöst gebliebenes Phenylhydrazinsalz. Zur Reinigung wurde der Niederschlag aus viel Alkohol umkrystallisiert. Das reine Produkt — gelbrote, lange Nadeln — schmolz bei 240° unter Violettfärbung und Gasentwicklung. Es ist in Aceton leicht, in Alkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform ziemlich schwer und in Äther und Wasser sehr schwer löslich. In Natronlauge und in verdünnter Säure löst es sich nicht.

0.1219 g Sbst.: 0.3245 g CO_2, 0.0572 g H_2O — 0.1114 g Sbst.: 15.4 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{16}H_{13}ON_3$. Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.97.
Gef. » 72.60, » 5.25, » 15.99.

p-Nitrophenylhydrazon des Phenyl-diketo-pyrrolins,

$$\begin{array}{l} HC \text{ --- } C{:}N.NH.C_6H_4.NO_2\ (p) \\ C_6H_5.C.NH.C{:}O \end{array}$$

Ähnlich wie das Phenylhydrazon in alkoholischer Lösung, entsteht in Eisessiglösung beim Kochen der Körper A oder B mit freiem Nitrophenylhydrazin das *p*-Nitrophenylhydrazon als rotbrauner Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus Amylalkohol erhält man es in kurzen, zu Kugeln zusammengewachsenen Nädelchen, die bei etwa 285° unter Zersetzung schmelzen. Der Stoff ist in den niedriger siedenden organischen Lösungsmitteln und in Wasser kaum löslich. Mit verdünnter Lauge gibt er eine blaue Lösung, aus der er sich beim Ansäuern wieder abscheidet.

0.1059 g Sbst.: 0.2419 g CO_2, 0.0434 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3N_4$. Ber. C 62.34, H 3.90.
Gef. » 62.30, » 4.58.

513. W. Manchot: Über Isomerie bei Anilen (Schiffschen Basen). III. Hrn. Anselmino zur Erwiderung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Zwischen dem von Furlong und mir[1]) beschriebenen Isomeriefall bei Anilen und einem von Anselmino[2]) beobachteten besteht eine gewisse Ähnlichkeit, die noch größer sein würde, wenn nicht die Beobachtungen Anselminos teilweise sowohl mit den unserigen, wie mit sich selbst in Widerspruch stünden. Ich hatte deshalb mit Hrn. Furlong schon vor unserer letzten Veröffentlichung einige Versuche mit Anselminos Substanzen angestellt, dieselben jedoch bisher nicht mitgeteilt, weil wir Hrn. Anselmino die Möglichkeit lassen wollten, veranlaßt durch unsere Beobachtungen etwa noch nicht publizierte weitere Versuche mitzuteilen oder aber seine Angaben infolge unserer Mitteilungen zu modifizieren. Dieser Standpunkt kommt jetzt natürlich nicht mehr in Betracht, da Hr. Anselmino[3]) neuerdings, indem er zugleich erklärt, seine Versuche nicht fortsetzen zu können, glaubt, unsere Versuche auf Grund seiner früheren Angaben bemängeln zu können, ohne selbst irgend welche neue Versuche anzuführen.

Wenn er zunächst gegen unsere Molekulargewichtsbestimmungen einwendet, daß wir in denselben Fehler verfallen seien, den wir ihm vorgehalten haben, nämlich den, nicht eindeutige Lösungen benutzt zu haben, so scheint Hr. Anselmino den Zweck dieser Molekulargewichtsbestimmungen nicht richtig verstanden zu haben. Ihr Zweck war nicht, wie bei den von uns beanstandeten Versuchen Anselminos, chemische Verschiedenheit zu konstatieren, sondern sicher zu stellen, ob die ganze Verschiedenheit der Anile nicht überhaupt nur auf Verschiedenheit des Molekulargewichts beruhe. Wir benutzten hierzu Bedingungen, unter welchen einerseits die gelbe, andererseits die rote Form nach unseren Vorversuchen weit überwiegend vorhanden war. Wenn nun eine der beiden Substanzen ein höheres Molekulargewicht als das der empirischen Formel besessen hätte, so hätte man entweder in dem einen oder im anderen Falle ein höheres Molekulargewicht, zum mindesten eine ganz erhebliche Überschreitung des einfachen Molekulargewichts erhalten müssen. Dies war aber nicht der Fall. Somit war einwandsfrei klargestellt, daß beide Anile einfaches Molekulargewicht haben.

Da Hr. Anselmino es vollständig unterlassen hat, diese allererste Voraussetzung für jede weitere Diskussion über Isomerie zu erfüllen, so hat Hr.

[1]) Diese Berichte **42**, 3030, 4383 [1909]. Ich möchte bei dieser Gelegenheit nachtragen, was versehentlich unerwähnt blieb, daß Hr. Furlong auch an den diese Berichte **43**, 949 [1910] beschriebenen Versuchen mit Guajacol beteiligt war.

[2]) Diese Berichte **38**, 3989 [1905]; **40**, 3465 [1907].

[3]) Diese Berichte **43**, 462 [1910].

Furlong nach dem gleichen Prinzip wie früher auch das Molekulargewicht der beiden Anile aus *p*-Homosalicylaldehyd und Anilin ermittelt.

Gelbe Form. In siedendem Benzol: Sbst. 0.3118 g, Benzol 19.1 g, Siedepunktserhöhung 0.198°.

Rote Form. Sbst. 0.3155 g, Benzol 12.74 g, Gefrierpunktserniedrigung 0.635°.

$C_{14}H_{13}ON$. Mol.-Gew. Ber. 211. Gef. gelb 222, rot 207.

Die beiden Anile Anselminos sind also erst jetzt als monomolekular sichergestellt.

Der »springende Punkt« ist für Hrn. Anselmino, daß wir nach der Synthese in siedendem Alkohol durch Abkühlen sofortige Krystallisation herbeiführten. »Nach meinen Erfahrungen« — heißt es weiter — »ist aber die Krystallisationstemperatur von bestimmendem Einfluß auf das entstehende Produkt und dieser Umstand ..... darf nicht außer acht gelassen werden«.

Leider enthalten aber die Angaben von Anselmino gerade in Bezug auf diesen »springenden Punkt« einige Irrtümer. Hr. Anselmino hat nämlich angegeben [1]), »daß man aus beiden Substanzen nur eindeutige Lösungen erhält, und zwar ist unter 33° der gelbe Korper gelöst und über 34° der rote. Nach diesem Gesichtspunkt wurden denn auch die Versuche, verschiedene Umwandlungsprodukte zu erzielen, angestellt«.

In Wirklichkeit existiert aber diese vermeintliche Temperaturgrenze Anselminos gar nicht. Bereitet man eine heiße konzentrierte Lösung der gelben Substanz Anselminos in Alkohol und kühlt auf 34° ab, so erhält man immer noch ausschließlich die gelbe Substanz, wenn man nur dafür sorgt, daß sofortige Krystallisation eintritt [2]). Dies gelingt sogar noch oberhalb 40°. Je nach der Krystallisationstemperatur und der Konzentration der Lösung dauert es jedoch nur wenige Minuten oder Bruchteile von Minuten, bis die gelbe Substanz wieder verschwunden und dafür rote Substanz auskrystallisiert ist. Diese Aufeinanderfolge geht um so rascher vor sich, je höher die Krystallisationstemperatur ist, indem nach unseren früheren Ausführungen die Faktoren, welche die Umwandlungen beeinflussen, bei höherer Temperatur schneller wirken. Es liegt somit auf der Hand, daß, je höher die Krystallisationstemperatur ist, man sich um so mehr beeilen muß, die Krystallisation herbeizuführen, wenn man die gelbe Substanz überhaupt noch zu Gesicht bekommen will. Damit verschwindet denn auch der in Hrn. Anselminos Angaben (a. a. O.) enthaltene Widerspruch, daß trotz dieser angeblichen Temperaturgrenze von 33° auch weit unterhalb derselben die rote Form auskrystallisieren kann.

Da somit diese Temperaturgrenze nicht existiert, vielmehr Gleichgewichtsisomerie vorliegt [3]), so sind auch alle Versuche Anselminos, oberhalb und unterhalb dieser Temperaturgrenze ein verschiedenes Verhalten der Lö-

[1]) Diese Berichte **40**, 3468 [1907].

[2]) Diese Substanzen neigen sehr zur Bildung übersättigter Lösungen.

[3]) Vgl. K. Schaum, Die Arten der Isomerie. Habilitationsschrift, Marburg; ferner Kruyt, diese Berichte **43**, 542 [1910].

sungen gegenüber chemischen Agenzien zu konstatieren, als Beweismittel völlig hinfällig. Daß die genaue Feststellung der Umwandlungsvorgänge zunächst wichtiger war, als Versuche nach der Art Anselminos, geht hieraus deutlich hervor. Übrigens sei Hrn. Anselmino gegenüber noch bemerkt, bezüglich der Darstellung von Derivaten, daß wir zwei verschiedene Chlorhydrate beschrieben und die unseren Äthylestern entsprechenden Säuren und Methylester genau untersucht haben.

Als ein für das Verständnis der Erscheinungen wichtiges Moment wurde von uns für unsere Anile angeführt, daß die rote Substanz die schwerer lösliche ist. Hr. Anselmino[1]) sagt dagegen von der Löslichkeit seiner Anile: »Unterhalb 33° bekommt man dieselben Werte, einerlei ob man von roter oder von gelber Substanz ausgeht.« Ich habe mich indessen überzeugt, daß, wie schon der bloße Augenschein lehrt, auch von den Anilen Anselminos der rote Körper der schwerer lösliche ist. Die Differenz liegt nur daran, daß Hr. Anselmino den Umwandlungserscheinungen der beiden Körper bei seiner Löslichkeitsbestimmung nicht genügend Rechnung getragen hat.

Hr. Withers erhielt nach dem früher angewandten Verfahren folgende Werte (im Mittel): 10 ccm Alkohol lösten bei 0° 0.085 g gelbes Anil $C_{14}H_{13}ON$ (nach 105 Minuten), 0.071 g rotes Anil $C_{14}H_{13}ON$ (nach 120 Minuten).

0° wurde gewählt, weil, wie früher gezeigt, die Löslichkeit der gelben Substanz mit der Zeit abnimmt und sich der Löslichkeit der roten Substanz nähert, indem sich gelb in rot umwandelt. Will man also Verschiedenheit beobachten, so ist es vorteilhaft, eine niedrige Temperatur zu wählen, weil dann die Umwandlungen, welche das Gleichwerden der Löslichkeit bewirken, verzögert werden.

Wenn nicht Gleichgewichtsisomerie, sondern physikalische Isomerie vorläge, so müßte es doch einen Umwandlungspunkt geben; als solcher konnte nur die nahe den Schmelzpunkten liegende Temperatur in Betracht kommen, bei welcher in unserem Falle die rote Substanz gelb wird (83°), während bei Anselminos Substanzen umgekehrt die gelbe Form (oberhalb 60°) rot wird. Der Verlauf der Synthese ergibt aber, daß kein Umwandlungspunkt vorliegt, denn wenn man in der Kälte die Synthese des Anils $C_{14}H_{13}ON$ aus *p*-Homosalicylaldehyd und Anilin ausführt, so entsteht auch hier wieder ausschließlich die gelbe Form; diese Krystallisation wandelt sich aber beim Stehen mit der Flüssigkeit allmählich in die rote Form um. Man hätte also dann, wenn man physikalische Isomerie annehmen wollte, den kuriosen Fall, daß eine Substanz innerhalb ihres eigenen Beständigkeitsgebietes und 70° unterhalb ihres Umwandlungspunktes und ohne den Umwandlungspunkt jemals berührt zu haben, sich in die Form eines 70° höher liegenden Gebietes umgelagert hätte. Da dies absurd wäre, so folgt, daß eben schon durch den Verlauf der Synthese (Synthese —> gelb ⇌ rot) die Isomerie der beiden Formen als chemische sich erweist. Anselminos Einwand gegen unseren Schluß aus der Synthese ist also hinfällig.

[1]) a. a. O. S. 3467.

Nur bei chemischer Gleichgewichtsisomerie ist es ferner erklärlich, daß trotz Gleichheit der Umwandlungserscheinungen in den Lösungen beim Erhitzen die Umwandlung in der Nähe der Schmelzpunkte bei dem einen Isomerenpaar gerade umgekehrt wie bei dem anderen verläuft, nämlich in einem Falle von gelb nach rot, in dem anderen von rot nach gelb.

Endlich ist noch anzuführen, daß man von einheitlicher roter oder gelber Substanz ausgehend ein Gemenge beider Isomeren bekommt, wenn man Lösungen in Äther oder anderen leicht flüchtigen Lösungsmitteln nach einigem Stehen zur raschen Verdunstung bringt. In verdünnten Lösungen findet also Umwandlung nach beiden Richtungen (gelb ⇌ rot) statt.

Während somit vollständig aufrecht erhalten werden muß, daß Manchot und Furlong chemische Isomerie bei ihren Anilen sicher gestellt haben, wogegen dies Hrn. Anselmino, wie er selbst zugibt, nicht gelungen ist, — ist diese Frage zu unterscheiden von der anderen: Welche Ursache dieser chemischen Isomerie zugrunde liegt. Ich habe früher Stereoisomerie im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie angenommen, weil mir diese Annahme die geringeren Schwierigkeiten zu bieten schien. In der 2. Mitteilung wurde aber bemerkt, daß die Isomerie mit der Gegenwart eines orthoständigen, nicht esterifizierten Hydroxyls zusammen zu hängen scheint. Letzteres würde mehr für Strukturverschiedenheit (Bildung einer chinonartigen Substanz mit CO-Gruppe) sprechen. Andererseits tritt aber die Isomerie nicht bei allen Schiffschen Basen von *o*-Oxybenzaldehyden auf, sondern es hat auch die Amin-Komponente einen großen Einfluß. Ob dieser letztere nur ein gradueller ist, soll weiter geprüft, auch soll die Darstellung von Derivaten der Isomeren weiter verfolgt werden.

514. Heinrich Wieland: Über die Bildung der Knallsäure aus Alkohol.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Im 4. Heft des laufenden Jahrgangs dieser »Berichte« (S. 754) bringt Hr. L. Wöhler einige Einsprüche gegen den Inhalt einer Monographie der Knallsäure, die ich im Herbst vorigen Jahres in der Ahrensschen Sammlung habe erscheinen lassen[1]). Der Artikel von Wöhler ist betitelt »Zur Geschichte der Knallsäure-Chemie«. Der Autor macht mir darin zum Vorwurf, daß ich es unterlassen habe, schon in dem kurzen historischen Teil meiner Arbeit die von ihm festgestellte Molekulargröße der Fulminate und damit der Knallsäure selbst als wichtigen Bestandteil der Knallsäure-Forschung zu erwähnen. Ich will gleich einräumen, daß mir die Gründe, die Hr. Wöhler für die Bedeutung und Wichtigkeit der von ihm ausgeführten Molekularge-

[1]) Die Knallsäure, Bd. XIV, Heft 11/12, Verlag F. Enke, Stuttgart 1909.

wichtsbestimmung anführt, einleuchten, und daß ich mich in diesem Punkt einer Unterlassungssünde für schuldig bekenne. Vielleicht finde ich für sie eine Milderung in der von Hrn. Wöhler selbst angestellten Betrachtung über die Tragweite der Molekulargewichtsbestimmung zu früherer Zeit, »wenn der einfache Versuch schon Mitte der achtziger Jahre hätte ausgeführt werden können«. Eben weil er erst zwanzig Jahre später (1905) zur Ausführung gekommen ist, nachdem die Konstitution der Knallsäure durch die glänzenden Arbeiten von Scholl und Nef sichergestellt war, trat mir seine große Bedeutung anfangs nicht so klar vor Augen.

Im zweiten Teil seiner Publikation macht Hr. Wöhler chemische Fragen zum Gegenstand eines Angriffs gegen mich, nämlich die von mir gegebene Interpretation der Knallsäure-Bildung aus Alkohol und Salpetersäure. Dabei werde ich beschuldigt, »durch eine unrichtige Vorstellung vom heutigen Stand der Frage über den technischen Knallsäure-Prozeß», die ich verbreite, »die notwendige weitere Bearbeitung des Gebietes hintanzuhalten«. Ich bedaure, daß ich in diesem zweiten Punkt Hrn. Wöhler nicht das gleiche Entgegenkommen zeigen kann, wie oben. Denn die experimentellen Belege, die er gegen meine Auffassung vorbringt, sind unrichtig oder entspringen irrtümlichen Voraussetzungen. Nach meiner Theorie[1]) geht die Knallsäure-Bildung vom Alkohol über Acetaldehyd, Isonitroso-acetaldehyd, Isonitroso-essigsäure, Methylnitrolsäure zur Knallsäure. Acetaldehyd ist von Wöhler selbst als erstes Produkt erkannt worden. Da Ponzio schon früher die Isonitroso-essigsäure durch Stickstoffdioxyd in Methyl-nitrolsäure übergeführt hat, die ihrerseits nach meiner Beobachtung in Knallsäure und salpetrige Säure zerfällt:

$$\underset{\ddot{N}.OH}{H\ddot{C}.COOH} \succ \underset{\ddot{N}.OH}{O_2N.\ddot{C}H} + CO_2;\ \underset{\ddot{N}.OH}{O_2N.\ddot{C}H} \succ C:N.OH + HNO_2,$$

so glaubte ich, diese Strecke der Reaktion für bewiesen halten zu dürfen, bis nun in seiner letzten Veröffentlichung Hr. Wöhler mitteilt, daß er Isonitroso-essigsäure nicht habe in Knallquecksilber verwandeln können. Diesem Mißerfolg gegenüber kann ich auf Grund wiederholter Versuche feststellen, daß Isonitro-essigsäure unter ähnlichen Bedingungen wie beim technischen Prozeß, in Knallquecksilber übergeht.

Zur Lösung von 1 g Mercurinitrat in 3 ccm Salpetersäure (D 1.34) und 2 ccm Wasser gibt man 1.5 g reine Isonitroso-essigsäure[2]) und läßt dann die

[1]) Vergl. diese Berichte **40**, 418 [1907]. Monographie über die Knallsäure, S. 49.

[2]) Dargestellt aus Glyoxylsäurelösung, für deren freundliche Übersendung ich der Firma Kinzlberger & Cie. in Prag zu großem Dank verpflichtet bin. Die etwa 9-prozentige Lösung wurde mit der berechneten Menge Hydroxylaminsalz und dann mit Natronlauge bis zur schwach basischen Reaktion versetzt. Nach 8-stündigem Stehen wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die Lösung einige Stunden lang mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung erhielt man so die Säure in ausgezeichneter Ausbeute und in vollkommener Reinheit (Schmp. 134—136°).

ziemlich heftige Reaktion mit einem Mal losgehen. Es wurden so bei den meisten Versuchen 0.1—0.2 g Knallquecksilber erhalten. Das gewonnene Präparat wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und an seinen Eigenschaften, seiner Explosivität und an dem Verhalten der freien Knallsäure (Spaltung durch konzentrierte Salzsäure in Ameisensäure und Hydroxylamin, Polymerisation zur Metafulminursäure) mit voller Sicherheit nachgewiesen. Wenn man die Reaktion mit Salpetersäure mild verlaufen läßt, entsteht Fulminat auch nicht spurenweise, sondern hauptsächlich Cyanid neben einem gelben, schwerloslichen, stickstofffreien Salz.

In erheblich besserer Ausbeute läßt sich Knallsilber aus Isonitrosoessigsäure darstellen. 1.5 g Silbernitrat und 3 g Isonitroso-essigsäure werden in der Kälte in 10 ccm Salpetersäure (1.34), die mit 5 ccm Wasser verdünnt ist, gelöst und durch schwaches Erwärmen zur heftigen Reaktion gebracht. Das in Mengen ausgeschiedene Knallsilber wurde durch alle ihm eigentümlichen Reaktionen, schließlich auch noch durch Überführung in das Liebigsche Doppelsalz mit Knallkalium identifiziert.

Durch die mitgeteilten Versuche ist bewiesen, daß Isonitrosoessigsäure durch Salpetersäure (bezw. die bei der Reaktion entstehende salpetrige Säure) in Fulminate übergeführt werden kann. Daß die Überführung nicht quantitativ vor sich geht, ist durchaus nicht auffallend, da ja bei der Fulminat-Bereitung aus Alkohol für die vollständige Umsetzung des Quecksilbers (nach Wöhler[1])) ein mindestens 17-facher Überschuß an Alkohol gebraucht wird. Außerdem muß man bedenken, daß es gar nicht möglich ist, bei derartigen Versuchen die Bedingungen des technischen Prozesses genau einzuhalten, da hierbei dem überschüssigen Alkohol, der natürlich fehlen muß, sicherlich eine wichtige regulierende Funktion einmal auf die Temperatur, dann aber auch auf den Überschuß der entstehenden Stickstoffoxyde zukommt. Auf dieses Moment muß ich noch besonders aufmerksam machen gegenüber der Forderung Wöhlers, die Methylnitrolsäure müsse nicht nur in verdünnter Salpetersäure, wie ich es gezeigt habe, sondern auch in konzentrierter, in Fulminat und salpetrige Säure zerlegt werden können.

Schließlich sieht Hr. Wöhler noch in dem Umstande, daß Nitromethan, selbst bei Zugabe von Nitrit kein Fulminat gibt, einen weiteren Einwand gegen meine Theorie, nach der die Methylnitrolsäure die Vorstufe für die Knallsäure bildet. Hierbei geht Hr. Wöhler von der irrtümlichen Meinung aus, daß aus Nitromethan und salpetriger Säure direkt Methylnitrolsäure entstehe, während in Wirklichkeit nur die *aci*-Form der primären Nitrokörper mit salpetriger Säure in Reaktion tritt. Aus diesem Grund geht man bei der Darstellung der Nitrolsäuren von den Alkalisalzen der Nitroparaffine aus. Demgemäß kann auch dieser Einwand von Hrn. Wöhler nicht aufrecht erhalten werden.

[1]) Diese Berichte **38**, 1345 [1905].

615. Gustav Heller: Bemerkungen zu der Abhandlung von Otto Mumm und Hugo Hesse: Über die Konstitution des Benzoyl-anthranils.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 8. November 1910.)

Die Konstitution der Acylanthranile ist von mir experimentell behandelt[1]) und erörtert worden[2]), und ich habe keinen Grund gefunden, die Symbolisierung I zu verlassen, welche der von mir verteidigten Anthranil-Formel[3]) entspricht.

$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}N.CO.R\\ \vdots\\ CO\end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}N=C.R\\ \quad\ \ \vdots\\ CO.O\end{matrix}.$$

Die HHrn. Mumm und Hesse[4]) glauben nun die Metoxazin-Gruppierung II dadurch bewiesen zu haben, daß sie Benzoylanthranil aus Anthranilsäure und Benzanilidimidchlorid erhielten, was nur eindeutig zur Formel II führen könne, während die von mir und G. Fiesselmann[5]) gefundene Bildungsweise aus Anthranilsäure und Benzoylchlorid sich mit beiden Symbolen in Einklang bringen lasse.

Es ist aber nicht einzusehen, weshalb die Reaktion der HHrn. Mumm und Hesse nicht nach folgendem Schema vor sich gehen sollte:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}Cl.C.C_6H_5\\ \ddot{N}\,C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}H\\ \dot{N}\\COOH\end{matrix}\ \begin{matrix}C.C_6H_5\\ \ddot{N}.C_6H_5\end{matrix}$$

$$\longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}H\\ \dot{N}-\ddot{C}-C_6H_5\\ CO\,O\ HN-C_6H_5\end{matrix}$$

---

[1]) Diese Berichte **36**, 2762 ff. [1903]. Journ. für prakt. Chem. [2] **77**, 153 und 167 [1908].

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] **80**, 330, 331 [1909]. Diese Berichte **43**, 2574 [1910].

[3]) Letzte Mitteilung: Berichte der Königl. Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften **62**, 46.

[4]) Diese Berichte **43**, 2505 [1910].

[5]) Ann. d. Chem. **324**, 134 [1902]. Vergl. auch diese Berichte **43**, 2574 [1910].

516. A. Hantzsch: Berichtigung zu meiner Arbeit über die Acetessigester-Gleichgewichte.

(Eingegangen am 18. November 1910.)

In dieser im letzten »Berichte«-Heft erschienenen Arbeit hat beim Einfügen der Tafeln in den Text eine sehr sinnstörende Verwechslung stattgefunden. Hierbei sind nämlich die Kurvennetze der Tafeln VIII und IX vertauscht worden, während die dazu gehörigen Unterschriften am rechten Platz stehen geblieben sind, aber nunmehr natürlich nicht mit den darüber befindlichen Kurven übereinstimmen.

So sollte unter Tafel VIII auf S. 3070, entsprechend den daselbst befindlichen Unterschriften, das Diagramm von Tafel IX auf S. 3071 stehen, das also die Absorptionskurven alkalischer Acetessigester-Lösungen und nicht die von *o*-Kresol darstellt; und umgekehrt gehört das Diagramm von S. 3070 als das von *o*-Kresol in alkalischer Lösung, auf S. 3071 zu Tafel IX, worauf auch die Unterschriften hinweisen. Durch dieses Versehen der Druckerei ist leider auch der erläuternde Text auf diesen beiden Seiten teilweise nicht recht verständlich geworden.

Ferner habe ich versäumt, darauf hinzuweisen, daß die von I. Traube entdeckten thermischen Nachwirkungen beim Acetessigester von K. Schaum (diese Berichte **31**, 1966 [1898]) mit etwas anderen Resultaten nachgeprüft worden sind, und daß unsere Beobachtungen und Zahlenwerte mit denen von Schaum völlig identisch sind.

Berichtigungen.

Jahrg. **43**, Heft 5, S. 889, 84 mm v. o. lies: »Schmp. 68°« statt »Schmp. 82°«.

» **43**, » 13, » 2320, 45—50 mm v. o. lies: »Es hat eine Dichte von nahe 0.88 und ändert diese bei Zimmertemperatur nur um etwa ½ ‰ pro Grad«.

» **43**, » 13, » 2561, 124 mm v. o. lies: »halbe mol. Menge« statt »doppelte mol. Menge«.

» **43**, » 15, » 2783, 128 mm v. o. lies: »des Ingenieurs« statt »von Dr.«.

Buchdruckerei A. W. Schade in Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.

Bericht

der durch die außerordentliche Generalversammlung vom 4. März 1910 eingesetzten Kommission (Elferkommission)

zur

außerordentlichen Generalversammlung vom 28. Dezember 1910.

In der außerordentlichen Generalversammlung vom 4. März 1910 (Ber. 43, 961 ff. [1910]), welche zu dem Zweck berufen war, um über einen Antrag des Vorstandes betreffend die Gründung einer neuen, von der Deutschen Chemischen Gesellschaft herauszugebenden Zeitschrift für umfangreichere Original-Abhandlungen zu beschließen, ist die endgültige Beschlußfassung ausgesetzt (S. 978) und eine Kommission von 11 Mitgliedern mit der Aufgabe (S. 972, 978, 979) betraut worden:

1. den Plan der Gründung einer neuen Zeitschrift einer weiteren Beratung zu unterziehen, und
2. über eine, den veränderten Verhältnissen angepaßte Organisation der Gesellschaft Vorschläge auszuarbeiten.

In diese Kommission, zu welcher als Ehrenmitglied Exzellenz A. v. Baeyer und als auswärtige Mitglieder die HHrn. C. Duisberg, W. Hempel, E. v. Meyer, R. Meyer, J. Thiele von der Generalversammlung gewählt wurden, sind seitens des Vorstandes die HHrn. R. Abegg, E. Fischer, C. Liebermann, H. Wichelhaus, O. N. Witt und nach dem plötzlichen Tode von Hrn. Abegg an dessen Stelle Hr. R. Pschorr delegiert worden[1]. Außerdem gehört der Präsident der Gesellschaft, Hr. O. Wallach, der Kommission an, zu deren Beratungen ferner der Generalsekretär Hr. P. Jacobson hinzugezogen wurde.

Der ihr zuerteilten Aufgabe hat sich die Kommission in zwei Plenarsitzungen (am 7. Mai und 15. Oktober), welche zum Teil durch

[1]) Vergl. diese Berichte 43, 762, 1320 [1910].

Sitzungen von Subkommissionen vorbereitet waren, entledigt. Im Folgenden erstattet sie über ihre Tätigkeit Bericht.

Die Kommission hat alle in der Generalversammlung vom 4. März 1910 aus dem Mitgliederkreise hervorgetretenen Anregungen in sorgfältige Erwägung gezogen, ebenso auch den Inhalt der Zuschriften, welche ihr bezw. dem Vorstand im Laufe der Beratungen seitens der HHrn. Exzellenz A. v. Baeyer, C. Harries, D. Holde, B. Jaffé, C. Liebermann, C. A. v. Martius, W. A. Noyes, A. Oppé, Zd. Skraup, A. Stock, R. Wegscheider zugegangen sind. Sie benutzt diesen Anlaß, um diesen Herren für das Interesse, das sie den zu erledigenden Aufgaben zuwandten, und für das gelieferte Material besten Dank auszusprechen.

Die Beratungsgegenstände und die zu den einzelnen Punkten gefaßten Beschlüsse lassen sich in drei Gruppen gliedern:

I. Maßregeln, welche zum wesentlichsten Ziel eine direkte Vermehrung der Einnahmen bezw. Verminderung der Ausgaben haben.

1. Die Kommission hat einstimmig eine allgemeine Beitragserhöhung als nicht wünschenswert bezeichnet.

2. Unter Berücksichtigung des Umstandes aber, daß die gegenwärtig von den ausländischen Mitgliedern erhobenen Portozuschläge nicht mehr der tatsächlichen Differenz der Portokosten innerhalb des Deutschen Reiches und außerhalb des deutsch-österreichischen Postgebiets entsprechen, hat die Kommission empfohlen, die ausländischen Mitglieder bezw. die ausländischen Zentralblatt-Abonnenten stärker heranzuziehen, so daß der Portoaufschlag

für die »Berichte«	. . . . 7 Mk.	statt	5 Mk.,
» das Zentralblatt	. . . . 8 »	»	6 »

in Zukunft betragen soll. Die hieraus erwachsenden Mehr-Einnahmen sind für die »Berichte« auf 2400 Mk., für das Zentralblatt auf 1400 Mk. zu schätzen.

Für das »Chemische Zentralblatt« hat der Vorstand bereits den Wunsch der Kommission mit Geltung vom 1. Januar 1911 ab ausgeführt (vergl. Ber. 43, S. 2789 sub Nr. 87). Für die »Berichte« bedarf es, da der gegenwärtige Portozuschlag (5 Mk.) statutenmäßig festgelegt ist, einer Statutenänderung, welche in dem neuen Statuten-Entwurf (vergl. weiter unten) in § 8, Absatz 2 vorgesehen ist.

3. Auf Anregung der Kommission ist mit der Kommissionsbuchhandlung R. Friedländer & Sohn der Vertrag über das »Che-

mische Zentralblatt« in dem Sinne geändert worden, daß die Gesellschaft von den im Buchhandel vertriebenen Exemplaren des Zentralblatts einen höheren Prozentsatz des Ladenpreises erhält. Die dadurch aus dem buchhändlerischen Verkauf zu erzielende Mehr-Einnahme wird auf ca. 2200 Mk. geschätzt.

4. Sonderabdrücke der »Berichte«-Abhandlungen. Der Vorschlag, Sonderabdrücke nur gegen Bezahlung zu liefern, ist abgelehnt worden. Dagegen hat die Kommission empfohlen, daß in Zukunft unentgeltlich nur Sonderabdrücke ohne besondere Einrichtung an die Autoren geliefert werden sollen, während die Autoren, falls sie die Abdrücke in der gegenwärtig üblichen Form zu erhalten wünschen, die Mehrkosten tragen sollen. Die hierdurch erwachsende Ersparnis wird auf 1500 Mk. pro Jahrgang geschätzt.

Der Vorstand hat im Sinne dieses Kommissionsbeschlusses eine Änderung der Geschäftsordnung der Redaktion mit Wirkung vom 1. Januar 1911 ab genehmigt (vergl. § 4 auf S. 2791).

5. Nekrologe und Register. Von verschiedenen Seiten ist angeregt worden, daß die Nekrologe und Formelregister der »Berichte« in Zukunft nur gegen Entrichtung eines besonderen Zuschlages den Mitgliedern geliefert werden sollen. Auch wurde die Frage aufgeworfen, ob die Formelregister der »Berichte« künftighin ganz fortfallen könnten, da in Zukunft von der Gesellschaft zweijährige, die gesamte Literatur umfassende Formelregister herausgegeben werden sollen (vergl. Ber. **43**, S. 760).

Auf Veranlassung der Kommission hat der Vorstand, um die Stellung der Mitglieder zu diesen Fragen kennen zu lernen, im Juni d. J. eine Rundfrage veranstaltet, welche zu folgendem Ergebnis[1]) geführt hat:

»Erste Frage: Erscheint es Ihnen ausreichend, daß die Jahresregister der »Berichte« zukünftig auf ein Autorenregister beschränkt werden, dem ein kurzes, aus den Überschriften der Abhandlungen zusammengestelltes Sachregister beigefügt wird?

544 Ja. 314 Nein.

Zweite Frage: Würden Sie, wenn die gegenwärtige übliche Registrierung der »Berichte« beibehalten wird, auf Sach- und Formelregister abonnieren, falls diese künftig in einem Sonderheft nur gegen entsprechende Bezahlung — etwa 2 Mk. pro Jahrgang der »Berichte« — ausgegeben werden?

505 Ja. 345 Nein.

[1]) Abgeschlossen am 1. September 1910.

Dritte Frage: Würden Sie bei Bejahung von Frage 2 — für den Fall, daß auch die Nekrologe dem Sonderheft beigefügt werden — dieses zum Preise von 3 Mk. pro Jahrgang der »Berichte« beziehen?

455 Ja. 360 Nein.«

Es herrschte in der Kommission darüber Einverständnis, daß das Ergebnis dieser Umfrage zwar ein schätzbares Material darstellt, daß aber eine endgültige Entscheidung auf Grund dieses Zahlenverhältnisses nicht ratsam erscheint, um so weniger, als sich nur etwa ein Viertel der Mitgliedschaft an der Abstimmung beteiligt hat.

In Rücksicht darauf, daß jede prinzipielle Änderung in der Registergestaltung zu den größten Schwierigkeiten bei der fortlaufenden Benutzung der Zeitschriften führt, und weil ferner internationale Verhandlungen über Registrierungsfragen erwartet werden, hat die Kommission dem Vorstande folgenden Beschluß empfohlen:

»Es soll das gegenwärtige Prinzip der Registrierung beibehalten werden. Doch sollen im Sach- und Formelregister die Autorennamen fortgelassen und der Text soweit wie möglich gekürzt werden, so daß der gegenwärtige Umfang von Sach- und Formelregister um etwa ein Drittel geringer wird.«

Der Vorstand hat sich diesem Beschlusse in seiner Sitzung vom 17. Oktober d. J. angeschlossen.

Die Möglichkeit, Teile der »Berichte« nur gegen Sonderbezahlung zu liefern, ist in dem neuen Statuten-Entwurf (§ 23) vorgesehen; doch empfiehlt die Kommission, die Register und gewöhnlichen Nekrologe (vergl. dazu unten sub Nr. 12), wie bisher, ohne Sonderbezahlung zu liefern.

6. Die Kommission hat empfohlen, daß der Bibliothekskatalog in Zukunft nicht mehr jährlich den »Berichten« beigegeben, vielmehr nur in längeren Zwischenräumen gedruckt und dann nur auf besondere Bestellung und gegen Bezahlung an die Mitglieder geliefert wird.

Auf Antrag des Bibliothekars hat darauf der Vorstand beschlossen, daß vorläufig der jährliche Abdruck von Abteilung I des Katalogs (periodisch erscheinende Schriften) unterbleiben soll, daß dagegen Abteilung II und III wie bisher jährlich gedruckt und, fortlaufend paginiert, den »Berichten« zugefügt werden sollen.

7. Im Zusammenhang mit den sub Nr. 1—6 besprochenen Maßnahmen, welche eine Verbesserung im Budget der von der Gesellschaft herausgegebenen Jahres-Zeitschriften — »Berichte« und »Chemisches Zentralblatt« — bezwecken, hat die Kommission sich

auch mit dem Unternehmen der IV. Auflage von Beilsteins Handbuch der organischen Chemie beschäftigt, deren Vorbereitung und Herausgabe sich über einen längeren Zeitraum erstreckt[1]). Dieses Unternehmen ist derart disponiert, daß — wenn die aufgestellten Kalkulationen sich als zutreffend erweisen — die in der Vorbereitungszeit von der Gesellschaft aufzuwendenden Mittel später bei der Drucklegung durch das von der Verlagsbuchhandlung zu zahlende Redaktionshonorar wieder einkommen sollen. Einstweilen aber belasten die Auslagen das Budget der Gesellschaft empfindlich und bewirken eine erhebliche Verringerung des liquiden Vermögens. Im Einverständnis mit der Elferkommission hat der Vorstand eine »Kommission zur Herbeischaffung von Mitteln fur die literarischen Unternehmungen der Gesellschaft« eingesetzt. Diese Kommission hat Maßnahmen eingeleitet, deren Zweck es ist, einen Fonds herbeizuschaffen, aus dem die in der Vorbereitungszeit zu machenden Ausgaben bestritten werden konnen, so daß eine Verringerung des liquiden Vermögens der Gesellschaft während der Vorbereitungszeit vermieden bleiben soll. Über die in dieser Richtung geschehenen Schritte wird in der ordentlichen Generalversammlung vom 14. Dezember d. J. berichtet werden.

II. Maßnahmen, welche die Handhabung der „Berichte"-Redaktion und das Zeitschriftenwesen im allgemeinen betreffen.

8. Die von der außerordentlichen Generalversammlung am 4. März d. J. von einigen Rednern vertretenen Vorschläge, welche dahin gehen, den Raum, der den einzelnen Autoren pro Jahrgang der »Berichte« zustehen soll, auf ein Höchstmaß zu beschränken, bezw. beim Überschreiten dieses Höchstmaßes eine Zahlung zu erheben, wurden von der Kommission abgelehnt. Desgleichen wurden die Vorschläge, welche sich auf die Beschränkung der einzelnen Abhandlung auf ein Höchstmaß bezw. auf die Bezahlung der Überschreitung beziehen, abgelehnt.

9. Die Frage der »Berichte«-Beanspruchung durch Nichtmitglieder ist auf Vorschlag der Elferkommission vom Vorstande durch Einfügung des folgenden Passus in die Geschäftsordnung der »Berichte«-Redaktion geregelt worden:

[1]) Vergl. diese Berichte **39**, 4447—4448 [1906]; **40**, 5028 [1907]; **41**, 4489 [1908]; **42**, 4928 [1909].

»Veröffentlichungen von Autoren, welche Nichtmitglieder der Gesellschaft sind, werden von der Redaktion der Publikationskommission überwiesen und nur nach deren Zustimmung aufgenommen.

Diese Beschränkung findet nicht statt, wenn von zwei oder mehr Verfassern einer Abhandlung der eine der Gesellschaft als Mitglied angehört.«

10. Bei der Beratung darüber, wie durch redaktionelle Zensur dem Anwachsen des »Berichte«-Umfangs zu steuern sei, wurde allgemein anerkannt, daß der Zerstückelung der Publikationen energisch entgegengetreten werden muß, daß man dagegen auf die Aufnahme umfangreicher Abhandlungen keineswegs verzichten darf, sofern deren Inhalt den größeren Umfang rechtfertigt.

Was den ersten Punkt betrifft, so soll die Redaktion gebunden sein, Mitteilungen, bei denen sie eine Zerstückelung von sachlich zusammengehörigem Material zu erkennen glaubt, der Publikationskommission auch dann zu überweisen, wenn sie sachgemäß und knapp abgefaßt sind.

Was die Zulassung längerer Abhandlungen betrifft, so hält die Kommission es für technisch undurchführbar, bei sehr kurzer Befristung der Publikationszeit das einlaufende Material kritisch zu beurteilen. Sie hat daher vorgeschlagen, die Geschäftsordnung der Redaktion dahin zu ändern, daß der Redakteur ermächtigt sein soll, alle Abhandlungen, deren Umfang er über 10 Druckseiten schätzt, um ein Heft zurückzustellen.

Der Vorstand hat diese Änderung der Geschäftsordnung mit Wirkung vom 1. Januar 1911 vorgenommen (vergl. § 9, Abs. 3, S. 2792).

11. Damit bei den Arbeiten der Publikationskommission auch für die Grenzgebiete fachmännische Begutachter und ferner auswärtige Mitglieder in größerer Zahl herangezogen werden können, hat die Elferkommission vorgeschlagen, daß die Publikationskommission erweitert und in vier verschiedene Abteilungen geteilt werden soll, deren jeder mindestens ein auswärtiges Mitglied angehört. Auch hat sie vorgeschlagen, daß die Publikationskommission für die Erledigung der ihr überwiesenen Manuskripte einen Spielraum von 4 Wochen haben soll.

Der Vorstand hat entsprechend diesen Wünschen die Geschäftsordnung der Publikationskommission mit Wirkung vom 1. Januar 1911 abgeändert (vergl. S. 2793—2794).

12. Die Kommission hat nach eingehender Diskussion eine Unterscheidung zwischen Nekrologen und Biographien in folgendem Sinne empfohlen:

»Nach Möglichkeit soll auch in Zukunft das Andenken an hervorragende Fachgenossen, welche der Gesellschaft nahegestanden haben, in den »Berichten« durch Nekrologe wachgehalten werden. Doch sollen diese Nekrologe nicht den Charakter ausführlicher Biographien annehmen und wenn möglich spätestens innerhalb zweier Jahre nach dem betreffenden Todesfall erscheinen.

Sofern in Ausnahmefällen ausführliche Biographien als besondere Beigabe zu den »Berichten« erwünscht erscheinen, sollte deren Lieferung nur gegen besondere Bezahlung erfolgen.«

Der Vorstand hat in seiner Sitzung vom 17. Oktober im Sinne dieses Vorschlages beschlossen.

13. In den neuen Statuten-Entwurf (vergl. weiter unten) ist für den von der Vereinszeitschrift handelnden § 23 der folgende Zusatz aufgenommen worden.

»Der Vorstand bestimmt, welchen Gesamtumfang der Jahrgang der Vereinszeitschrift höchstens haben soll«.

14. Der Redakteur des »Chemischen Zentralblatts« ist ersucht worden, mit allen Mitteln danach zu streben, daß der Umfang des Zentralblatts auf höchstens 300 Bogen gehalten wird. Er hat darauf an die Mitarbeiter ein Rundschreiben gerichtet, in welchem er auf die schon bestehenden Vorschriften zur Erzielung möglichster Knappheit in der Fassung der Referate neuerdings nachdrücklich hinweist.

15. Von der Elferkommission wurde eine »Kommission zur Herbeiführung einer Interessengemeinschaft der chemischen Redaktionen« eingesetzt, welche am 4. August d. J. zu einer Beratung zusammengetreten ist. Diese Beratung hat dazu geführt, daß die in der Sitzung vertretenen Redaktionen zu einer »Vereinigung« zusammengetreten sind, welche gemeinsame Interessen der periodischen chemischen Literatur wahrnehmen soll. Eine Reihe weiterer Redaktionen ist zum Beitritt aufgefordert worden. Nach den bisher eingegangenen Beitrittserklärungen besteht die Vereinigung zurzeit aus folgenden Redaktionen:

»Annalen der Chemie«, »Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft«, »Biochemische Zeitschrift«, »Chemische Industrie«, »Chemisches Zentralblatt«, »Journal für praktische Chemie«, »Zeitschrift für analytische Chemie«, »Zeitschrift für angewandte Chemie«, »Zeitschrift für anorganische Chemie«, »Zeitschrift für physiologische Chemie«.

Die vereinigten Redaktionen haben beschlossen, ihren Zeitschriften einen gemeinsamen »Aufruf an die Autoren« beizulegen, durch

den auf eine möglichst knappe Fassung der Veröffentlichungen hingewirkt werden soll. In dem Aufruf wird ferner der Neigung der Autoren entgegengetreten, größere Untersuchungsreihen in einer Reihe von einzelnen kleinen Abhandlungen niederzulegen. Die Autoren werden vielmehr darauf hingewiesen, ihre Ergebnisse, sofern nicht für die rasche Veröffentlichung ein zwingender Grund vorliegt, in längeren Zwischenräumen und in umfassenderen Abhandlungen mitzuteilen. Fur solche umfassenden Abhandlungen kommen naturgemäß nicht die »Berichte«, sondern die übrigen chemischen Zeitschriften — je nach ihren Sondergebieten — in Betracht. Für die einzelnen Sondergebiete werden in dem Aufruf die entsprechenden Zeitschriften namhaft gemacht.

III. Maßnahmen, welche die allgemeine Organisation der Gesellschaft betreffen.

16. Die wichtigsten vorgeschlagenen Änderungen kommen in dem neuen Statutenentwurf zur Geltung, der den Mitgliedern im heutigen Heft der »Berichte« als besondere Beilage zugeht, in welcher die Abänderungen und Zusätze gegenüber den gegenwärtig geltenden Statuten durch Kursivdruck gekennzeichnet sind.

Solche Änderungen, welche nur redaktioneller Natur sind, bezw. die Fixierung traditionell gewordener Gebräuche betreffen, mogen an dieser Stelle übergegangen werden.

Hervorgehoben aber seien die folgenden, wesentlichen Neuerungen:

a) Es wird dem Schatzmeister ein großerer Einfluß bei Prüfung aller Ausgaben auf ihre Notwendigkeit eingeräumt (§ 15, Absatz 3, Satz 4). Ferner wird die Aufstellung eines jährlichen Haushaltplans vorgesehen (§ 16, Absatz 4).

Das Geschäftsjahr der Gesellschaft wird mit dem Kalenderjahr in Einklang gebracht (§ 18, Absatz 3). Dem Schatzmeister wird zur Einreichung der Jahresrechnung nach Schluß des Geschäftsjahres eine längere Frist (6 Wochen) eingeräumt, wodurch es möglich sein wird, die Jahresrechnung in Form einer kaufmännischen Bilanz vorzulegen.

b) Der Einfluß der auswärtigen Mitglieder im Vorstande wird vergrößert, indem durch die Bestimmungen von § 11, Absatz 2 und 3 die Anzahl der auswärtigen Vorstandsmitglieder im Verhältnis zu den Berliner Vorstandsmitgliedern vermehrt wird.

Die Kommission hat ferner empfohlen, daß der Vorstand jährlich zu 2 Sitzungen mit so langer Befristung und auf solche Termine eingeladen wird, daß die Beteiligung der auswärtigen Vorstandsmitglieder nach Möglichkeit erleichtert wird.

c) Damit den auswärtigen Gesellschaftsmitgliedern die Beteiligung an der jährlich stattfindenden ordentlichen Generalversammlung erleichtert wird, ist deren Termin auf die Jahreszeit April/Mai verlegt worden (§ 20, Absatz 1), in der ein größerer Besuch durch auswärtige Mitglieder erwartet werden kann, als bei dem jetzt statutenmäßig bestimmten Termin (Dezember). Auch soll das Interesse der auswärtigen Mitglieder für die vorzunehmenden Wahlen durch Veröffentlichung einer Liste von Vorschlägen erhöht werden (vergl. § 12, Absatz 4).

d) Die Kompetenz der Generalversammlung in Rücksicht auf die Vermögensverwaltung wird durch die Bestimmungen von § 18, Absatz 1, § 21, Ziffer 5 und § 22 erweitert, wonach die Veräußerung oder Belastung des Grundeigentums der Gesellschaft nur nach Antrag des Vorstandes auf Grund eines Beschlusses der Generalversammlung erfolgen darf.

Zu § 21 hat außerdem die Kommission die protokollarische Erklärung abgegeben: »Der Vorstand wird ersucht, bei tiefgreifenden Änderungen im Publikationswesen vor der Beschlußfassung einer Generalversammlung Gelegenheit zur Meinungsäußerung zu geben«.

e) Eine Erleichterung der Geschäftsführung bezweckt die Bestimmung, daß der Präsident, der bisher nur auf 1 Jahr gewählt wurde, in Zukunft wie alle übrigen Vorstandsmitglieder auf 2 Jahre gewählt werden soll (vergl. § 12, Absatz 1).

Ferner sollen in Zukunft mehr als bisher schriftliche Beschlußfassungen erfolgen (§ 15, Absatz 1). Auch hat die Kommission empfohlen, daß durch die Geschäftsordnung des Vorstandes die Einsetzung eines geschäftsführenden engeren Ausschusses vorgesehen wird, welcher die kleineren Angelegenheiten erledigen soll.

17. Die Anträge, nach welchen sowohl die »Berichte« wie das »Chemische Zentralblatt« als Vereinszeitschriften gelten und wahlweise von den Mitgliedern gegen den Mitgliedsbeitrag bezogen werden sollen [1]), hat die Kommission abgelehnt.

18. Betreffs der vom Vorstande bereits beratenen Anregung, daß der obligatorische Mitgliedsbeitrag auf einen sehr niedrigen Betrag (etwa 10 Mk.) ermäßigt, und dagegen nur der die Vereinsnachrichten enthaltende Teil der »Berichte« geliefert werden soll [2]), hat sich die Kommission dahin ausgesprochen, daß die Verfolgung dieses Planes in Erwägung zu behalten, die Ausführung im gegenwärtigen Zeitpunkte aber wegen der unberechenbaren Wirkung nicht anzuraten ist.

[1]) Vergl. diese Berichte **43**, 274 [1910].
[2]) Vergl. diese Berichte **43**, 966—967 [1910].

19. Die Kommission hat den Vorstand aufgefordert, die Werbung neuer Mitglieder energisch zu betreiben. Auch sollen die Mitglieder der Gesellschaft auf die Wichtigkeit der Werbetätigkeit hingewiesen werden.

Der Vorstand hat darauf beschlossen, daß, nachdem durch Statutenänderung früheren Mitgliedern die Möglichkeit gegeben sein wird, wieder direkt als ordentliche Mitglieder der Gesellschaft beizutreten (vergl. § 6, Absatz 2), an die in den letzten Jahren ausgetretenen Mitglieder eine Aufforderung zum Wiederanschluß an die Gesellschaft gerichtet werden soll. Ferner soll an die Vorsteher von Hochschul-Laboratorien und an die Direktionen von größeren Fabriken in regelmäßigen Zwischenräumen eine Aufforderung gerichtet werden, jüngere Kräfte der Gesellschaft zuzuführen, wobei der Aufforderung eine geeignete Einzeichnungsliste beigefügt werden soll.

Im Vorstehenden ist bereits bei den einzelnen Punkten darauf hingewiesen worden, daß der Vorstand die von der Elferkommission vorgeschlagenen Maßnahmen, soweit es in seiner Kompetenz lag, genehmigt hat. Diese Änderungen, welche besonders die Erhöhung der Erträgnisse aus dem »Chemischen Zentralblatt«, die Geschäftsordnung der »Berichte«-Redaktion und der Publikationskommission betreffen, treten demgemäß mit dem 1. Januar 1911 in Kraft.

Über diejenigen Vorschläge, welche als Statutenänderungen der Genehmigung der Generalversammlung bedürfen, wird in der außerordentlichen Generalversammlung vom 28. Dezember 1910 abzustimmen sein.

Was den Plan zur Begründung einer neuen Zeitschrift betrifft, so stellt die Kommission folgenden motivierten Antrag zur Abstimmung:

> »In der Erwartung, daß es gelingen wird, durch den Zusammentritt der chemischen Redaktionen zu einer »Vereinigung« den Umfang der »Berichte« auf durchschnittlich 300 Bogen pro Jahr zu halten und daß auch durch die vorgesehenen sonstigen Maßnahmen die Finanzlage der Gesellschaft ausreichend gebessert wird, empfiehlt die Kommission,
>
> von der Begründung einer neuen Zeitschrift für chemische Originalarbeiten Abstand zu nehmen.«

Im Auftrage der Kommission

O. Wallach, Präsident.

Sitzung vom 28. November 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende hält folgende Ansprache:

»In den letzten Wochen hat die Gesellschaft wieder hervorragende Mitglieder verloren.

Im Alter von 47 Jahren ist Professor Dr.

FELIX B. AHRENS,

welcher an der Universität Breslau die chemische und landwirtschaftliche Technologie vertrat, nach längerem Leiden gestorben. Er war Assistent von Ladenburg und wurde dann Direktor des Landwirtschaftlich-technologischen Instituts der Universität. Er hat Lehrbücher über Chemie und Technologie, sowie Monographien über die Goldindustrie, über Acetylen usw. verfaßt. Dann begründete er mit Fachgenossen die bekannte »Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge«, sowie die »Chemische Zeitschrift, Zentralblatt für die Fortschritte der gesamten Chemie«.

In unseren »Berichten« hat er Jahrzehnte hindurch die Ergebnisse seiner Untersuchungen, von denen die über Basen des Steinkohlenteers die bekanntesten sind, veröffentlicht. Basen anderen Ursprungs sind dabei ebenso eingehend behandelt, auch die Bildungsweisen der Chloride und der Ester.

Ahrens war einer der ersten, welche auf die Errichtung einer technischen Hochschule in Breslau hinwirkten. Es ist ein merkwürdiges Geschick, daß morgen diese Hochschule feierlich eröffnet wird.

Am 19. November starb in Straßburg i. E. Prof. Dr.

RUDOLPH FITTIG,

ein Forscher, dessen maßgebender Einfluß auf die Entwicklung der organischen Chemie erst durch eingehende Schilderung seines Lebens und seiner Arbeiten gewürdigt werden kann.

Ich glaube diesem Nekrologe nicht vorzugreifen, wenn ich hier an Fittigs Arbeiten über die Homologen des Benzols, über die ungesättigten Säuren und die Lactone erinnere; namentlich aber kann ich aus persönlicher Kenntnis seines ersten Auftretens hinzufügen, was vielleicht heute nicht jedem so gegenwärtig ist. Fittig, der das hohe Alter von 75 Jahren erreicht hat, war bereits in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts Assistent von Wöhler. Das berühmte Göttinger Laboratorium war damals noch wesentlich für Mineralchemie eingerichtet: wer sich dort auf das Doktorexamen vorbereitete, brauchte nicht zu befürchten, viel über organische Verbindungen befragt zu werden. Der Assistent Fittig war aber einer derjenigen, welche darauf hinwiesen; er folgte der mächtigen Anregung, welche von Kekulé ausging, und half die Bahn für Arbeiten auf organischem Gebiete eröffnen.

Dieses Gebiet erwies sich dann als so fruchtbar, daß die bestehenden Zeitschriften nicht mehr genügten; so begründete denn Fittig mit Beilstein und Hübner die erste Zeitschrift, welche den Mitarbeitern schnelle Veröffentlichung versprach.

Im Jahre 1870 wurde er Ordinarius in Tübingen, dann 1876 in Straßburg, wo er nun sein, an Erfolgen reiches Leben beendet hat. Ein Kranz ist im Namen des Vorstandes auf dem Grabe durch Hrn. Prof. Schär niedergelegt worden.

Der Dritte, dessen ich zu gedenken habe, ist

STANISLAUS VON KOSTANECKI,

der sich am 9. November einer schweren Operation unterziehen mußte und an deren Folgen starb. Er war ein Mann von 50 Jahren, der wenige Wochen vorher noch freudig in die Zukunft blickte und seinen wichtigen Untersuchungen noch schöne Abschlüsse hätte hinzufügen können.

Hier in Berlin war er 1884—1886 Assistent am organischen Laboratorium der Technischen Hochschule und trat in ein Freundschaftsverhältnis zu Liebermann, welches sich bis zuletzt durch Briefwechsel betätigte.

Dann ging er nach Mühlhausen, wurde 1890 Ordinarius in Bern und wollte jetzt, seinem Nationalgefühl als Pole folgend, dem Rufe nach Krakau entsprechen.

Seine bekannten Synthesen des Gentisins und anderer natürlicher Farbstoffe führten ihn zur Darstellung der Muttersubstanzen dieser Verbindungen: des Chromons, Flavons und Flavonols. Besonders ein-

gehend bearbeitete er das Brasilin, so daß eine neue Formel dafür aufzustellen war, und zuletzt das Curcumin. Alles dies wird Gegenstand eines von berufener Hand zu schreibenden Nekrologs werden.

Ich ersuche Sie, sich zu Ehren der Verstorbenen von Ihren Sitzen zu erheben.«

Als auswärtiges, der Sitzung beiwohnendes Mitglied begrüßt der Vorsitzende Hrn. Prof. A S. Wheeler (Nord-Carolina).

Der Vorsitzende teilt sodann mit, daß am 11. November in London eine Feier stattfand, welche die »Chemical Society« für ihre ehemaligen Präsidenten: Prof. William Odling, Sir Henry Roscoe, Sir William Crookes, Dr. Hugo Müller und Dr. Vernon Harcourt veranstaltete. Unser derzeitiger Präsident, Hr. O. Wallach, hat hierbei die Deutsche Chemische Gesellschaft vertreten und die Glückwünsche der deutschen Chemiker ausgesprochen.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 23. November 1910.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Nag, Prof. N. C., Agra;
» Feinberg, Dr. M., Warschau;
» Wertheim, Dr. A., Gyula;
» Jayne, D. W., Frankford;
» Ehrenberg, Prof. Dr. P., Hann-Münden;
» Hulme, Dr. J., Macclesfield;
» Langstein, Dr. E., Teplitz-Schönau;
Hr. Wetterkamp, Dr., Huls;
» Racke, Dr. H., Worms;
» Young, Ch. R., Sheffield;
Frl. Leupold, Frieda, Frankfurt a M.;
Hr. Wenkof, Ing. N., Moskau;
Frl. Rosner, Dr. Malwine, Weihenstephan;
Hr. Zach, K., Berlin.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Pohl, Dr. H., Suarezstr. 5, Charlottenburg (durch P. Jacobson und H. Jost);
» Berlin, E., Deutschhausstr. 2, Marburg } (durch Th Zincke
» Roth, E., Biegenstr. 32, » } und K. Fries);
» Wang, K. T., Imperial University, Peking (durch O. Diels und H. Leuchs);
» Mitter, P., cand. phil., Herderstr. 1, Charlottenburg } (durch C. Liebermann und
» Butescu, D., Herderstr. 11 II, Charlottenburg } H. Simonis);

Hr. Strich, Dr. M., Carmerstr. 13, Charlottenburg (durch O. Diels uud J. W. Kerb);
» Kleemann, Dr., Landwirtschaftl. Kreisversuchsstation, Triesdorf (durch F. Soxhlet und H. Schlegel);
» Tronquoy, M., Mineralog. Laborat. der Sorbonne, Paris (durch P. Freundler und L. Bourgeois);
» Lenhard, Dr., Dreikönigstr. 9, Freiburg (durch C. Willgerodt und L. Gattermann);
» Bulle, cand. chem. F., Chem Instit. d. Universität, Göthestr.,
» Jochem, cand. chem. O., Edelstr. 6,
» Merck, caud. chem. K., Fischartstr. 10,
» Otarjanz, cand. chem. S., Schwarzwaldstraße 21,
» Andres, cand. chem. A., Inselstr. 11 a,
» Voltz, cand. chem. Th., Schirmecherstraße 99,
» Störbach, cand. chem. W. H. von, Frankgartengasse 10,
» Weitz, Dr. E., Chem. Inst. d. Univers., Gothestr.,
» Finkelstein, Dr. H., Chem. Inst. d. Univers., Göthestr.,

Straßburg (durch F. Straus und J. Thiele);

Frl. Wrangell, Dr. M. von, Ruprechtsauer Allee 4, Straßburg (durch E. Wedekind und J. Thiele);
Hr. Rohner, Dr. F., Pratteln (durch F. Fichter und M. Jetzer);
» Jenni, Freiestr. 3, Bern (durch J. Tambor und V. Lampe);
» Wibaut, J. P., Weesperzüde 32, Amsterdam (durch A. F. Holleman und T. van der Linden);
» Grube, Dr. F., Richard-Wagnerstr. 5,
» Holch, L., Hopfenstr. 5,
» Keller, H., Amalienstr. 74,
» Kornick, E., Marsstr. 10,
» Koralek, E., Schwanthalerstr. 69,
» Racky, G., Blutenburgerstr. 46,
» Rannow, W., Karlstr. 43,
» Thannhauser, Dr. S. J., Prinz-Ludwigstr. 6,
Frl. Angermann, L., Friedrichstr. 3,
Hr. Baumann, A., Schleißheimerstr. 62,
» Lecher, H., Bavariaring 33,
» Mason, F., Hartmannstr. 8,

München (durch O. Dimroth und H. Wieland);

Hr. Leichtlin, H., Briennerstr. 5, München
» Schwarz, K., Dachauerstr. 29, München
» Süßer, A., chem. Lab., Arcisstr. 1, München
» Scheurer, W., Seidlstr. 28, München
» Schamberg, E., Lenbachplatz 7, München
» Weil, F. J., Schwanthalerstr. 69, München
» Rule, G., chem. Lab., Arcisstr. 1, München
» Müller, S., chem. Lab., Arcisstr. 1, München
» Bornhardt, K., Schellingstr. 73, München
(durch O. Dimroth und H. Wieland);

» Lipp, Dr. P., Junkerstr. 85, Aachen
» Bauer, Dipl.-Ing. K., Schleißheimerstr. 80, München
» Winkler, Dipl.-Ing. C., Franz-Josephstr. 13, München
» Bergsmann, E., Blüthenstr. 21, München
» Burger, E., Enhuberstr. 3a, München
(durch A. Lipp und G. Rohde);

Frau Baladin, W., Krasnojarsk, Ost-Sibirien (durch P. Jacobson und H. Jost).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Troeger und E. Baur. Für 1905—1906. Heft 16 und 17. Braunschweig 1910.

844. Richter, M. M., Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Lieferung 9. Hamburg und Leipzig 1910.

1990. Katalog der Bibliothek des Kaiserlichen Patentamtes. Berlin 1910.

1991. May, Richard, Beziehungen des Camphens zur Apocamphersäure. Berlin 1910.

1992. Taschenbuch des Patentwesens. Amtliche Ausgabe. Berlin, Oktober 1910.

1993. Witt, Otto N. und Lehmann, L. Chemische Technologie der Gespinstfasern. Bd. I. Geschichte der Textilindustrie, die Gespinstfasern und die Hilfsmittel ihrer Veredlung. Braunschweig 1910.

1994. Utz, F., Die Milch, ihre Untersuchung und Verwertung. Wien und Leipzig 1910.

1995. Nernst, W. und Schönflies, A., Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. 6. Auflage. München und Berlin 1910.

1996. Nathansohn, A., Der Stoffwechsel der Pflanzen. Leipzig 1910.

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim, fortgesetzt von F. Peters. 7. Auflage. Lieferung 131. Heidelberg 1910.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer. F. Mylius.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 23. November 1910.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Wichelhaus, S. Gabriel, B. Lepsius, C. Liebermann, W. Marckwald, C. A. v. Martius, F. Mylius, W. Nernst, F. Oppenheim, R. Pschorr, W. Will, sowie der Generalsekretär Hr. P. Jacobson.

107. Die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1911 sollen an den folgenden Tagen stattfinden:

im Januar . .	am	16.	und	30.
» Februar . .	»	13.	»	27.
» März . . .	»	13.	»	27.
» April . . .	»	10.	»	—
» Mai . . .	»	8.	»	22.
» Juni . . .	»	—	»	19.
» Juli . . .	»	10.	»	24.
» Oktober . .	»	9.	»	23.
» November .	»	13.	»	27.
» Dezember . .	»	11.	»	—

Das erste Heft des »Berichte«-Jahrgangs 1911 soll am 14. Januar ausgegeben werden.

118. Die chemischen Gesellschaften von London und Paris haben sich dafür ausgesprochen, daß der Jahresbericht der Internationalen Atomgewichtskommission im September oder Oktober anstatt wie bisher im Januar herausgegeben werden soll. Dementsprechend ist der Bericht für 1911 der Redaktion der »Berichte« schon im Oktober 1910 zugestellt worden.

Der Vorstand bestimmt, daß in den »Berichten« der Atomgewichtsbericht wie bisher als erste Mitteilung eines jeden Jahrgangs erscheinen soll.

121. Der Vorstand wählt als Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft im »Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes« für das Jahr 1911 die HHrn. W. Marckwald und R. Pschorr.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Wichelhaus.	F. Mylius.

Mitteilungen.

517. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XX. Dehydratation cyclischer Alkohole.

(Eingegangen am 12. November 1910.)

Als Katalysator für eine katalytische Dehydratation von Alkoholen hatte ich schon im Jahre 1903 Tonerde angewandt[1]) und dabei in einer Reihe von Versuchen gezeigt, daß man in Gegenwart von Tonerde bei einer Temperatur von 350—360° theoretische Ausbeuten an Äthylen-Kohlenwasserstoffen aus den entsprechenden aliphatischen, sowie auch cyclischen Alkoholen[2]) erhalten kann. Bald darauf zeigte ich[3]), daß nicht jede Tonerde mit derselben Leichtigkeit die Dehydratation der Alkohole hervorruft, und daß als ein guter Katalysator nur eine gefällte Tonerde (ich habe immer mit gefällter Tonerde gearbeitet) wirken kann, welche nach einem schwachen Glühen noch die Fähigkeit bewahrt, sich beim Erwärmen leicht in Alkalien und Salzsäure zu lösen. Außerdem zeigte ich, daß in Gegenwart von Tonerde aus den Alkoholen zunächst Äther gebildet werden, welche sich sodann in Wasser und Äthylen spalten, und daß die erste Phase dieser katalytischen Reaktion eine umkehrbare Reaktion ist.

$$2\,C_nH_{2n+1}.OH \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}.O.C_nH_{2n+1} + H_2O.$$

Zu gleicher Zeit schlug ich als bequeme Methode zur Darstellung von Methyläther vor, Methylalkohol und Tonerde in meinem Hochdruckapparat zu erhitzen.

Sodann hatte ich Versuche über die Einwirkung von Tonerde und anderen Metalloxyden auf Säuren der Methan-Reihe angestellt[4]), wobei, wie ich zeigte, Ketone gebildet werden.

Nachdem ich auf diese Weise schon vor mehreren Jahren Tonerde als Katalysator anzuwenden begonnen hatte, erschienen in den letzten Jahren (seit 1908) Arbeiten von Senderens[5]), in denen er mitteilt, daß der geeigneteste Dehydratationskatalysator nicht amorpher Phos-

[1]) Diese Berichte **36**, 2016, 1990 [1903].

[2]) Ж **38** [1906]. [3]) Diese Berichte **37**, 2990 [1904].

[4]) Ж **36** [1907]; Chemiker-Ztg. **1907**, 1017. Ж **40**, 514 [1908]; Chem. Zentralbl. **1908**, II, 1099.

[5]) Compt. rend. **144**, 381 [1907]; **146**, 125, 1211 [1908]; **148**, 227, **149**, 213 [1909].

phor (wie er früher meinte), sondern Tonerde (1908) ist, daß dieselbe unter Rotglut ausgeglüht sein muß, und daß dieselbe je nach der bei den Versuchen angewandten Temperatur die Bildung von Äthern oder von Äthylen-Kohlenwasserstoffen aus Alkohol bewirkt.

Obgleich die Arbeiten von Senderens auf diese Weise alle meine Beobachtungen vollkommen bestätigten, erlaube ich mir dessenungeachtet zu bemerken, daß die Priorität der Anwendung der katalytischen Dehydratation in Gegenwart von Tonerde mir zukommt, um so mehr, da in den Arbeiten von Senderens nicht erwähnt wird, daß die Fragen, welche in seinen Untersuchungen berührt werden, in meinen oben genannten und nicht nur in russischer, sondern auch in deutscher Sprache veröffentlichten Arbeiten schon eine Antwort erhalten haben.

Dehydratation cyclischer Alkohole.

Zu meinen weiteren Arbeiten waren mir cyclische Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung im Kohlenstoffring erforderlich, und es gelang mir, dieselben im Hochdruckapparat mittels Tonerde aus cyclischen Polymethylenalkoholen darzustellen, welche ihrerseits durch Hydrogenisation der entsprechenden aromatischen Alkohole mittels Nickeloxyd unter hohem Druck erhalten wurden. In den Hochdruckapparat wurde bei der Zersetzung der Alkohole mittels Tonerde Wasserstoff bis zu einem Druck von 39—40 Atm. eingepumpt; die Einführung von Wasserstoff verminderte die Verharzung der Produkte.

Dihydro-benzol wurde aus Chinit erhalten, der seinerseits durch Hydrogenisation von Hydrochinon mittels Nickeloxyd dargestellt war. Beim Erhitzen von Chinit mit Tonerde (10% von der angewandten Menge Chinit) im Hochdruckapparat bei 350° während 3—4 Stunden geht die Wasserabspaltung vor sich, und man erhält eine Flüssigkeit, welche, mit Calciumchlorid getrocknet, bei der Destillation zwei Fraktionen gibt: eine bei 80—86° siedende Hauptfraktion und eine zweite, geringere, bei 161—167° siedende Fraktion.

Das Hauptprodukt der Dehydratation ist Dihydro-benzol. Mit Brom bildet es ein festes Tetrabromid und gibt mit Schwefelsäure eine violette Färbung. $D_{20}^{20} = 0.8311^{0}$.

Nach dem Siedepunkt zu urteilen, besteht das erhaltene Dihydrobenzol aus mehreren Isomeren.

Die geringe Fraktion 161—167° enthielt, wie ihre Untersuchung zeigte, Tetrahydro-phenol, das sich durch Abspaltung einer Molekel Wasser aus Chinit gebildet hatte.

0.2165 g Sbst.: 0.5908 g CO_2, 0.2076 g H_2O.

$C_6H_9.OH$. Ber. C 73.47, H 10.2.

Gef. » 74.41, » 10.6.

Tetrahydro-benzol[1]) wurde mit guter Ausbeute durch Dehydratation des Hexahydro-phenols erhalten, das aus Phenol im Hochdruckapparat mit Nickeloxyd dargestellt war. In den Apparat wurden 100 g des Cyclohexanols gegen 10 g Tonerde und Wasserstoff unter einem Druck von 40 Atm. eingeführt. Der Apparat wurde 8 Stunden auf 350° erhitzt, wobei 90 g eines bei 82—84° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten wurden; $D_{20} = 0.8021°$; MK = 45.63.

0.1938 g Sbst.: 0.6214 g CO_2, 0.2128 g H_2O.

C_6H_{10}. Ber. C 87.80, H 12.20.

Gef. » 87.45, » 12.20.

Amylnitrit und Salpetersäure gaben ein krystallinisches Nitrosit mit dem Schmp. 149°.

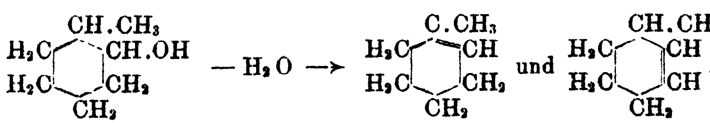
Methyl-cyclohexen wurde mit ausgezeichneter Ausbeute aus Hexahydro-*o*-kresol erhalten; letzteres läßt sich leicht und bequem durch Hydrogenisation von *o*-Kresol im Hochdruckapparat darstellen. Es genügt eine einmalige Hydrogenisation mit Nickeloxyd in meinem Apparat, damit man ein Hexahydro-kresol erhält, welches beinahe kein Keton enthält. Die Dehydratation des Hexahydro-kresols mittels Tonerde wurde unter denselben Bedingungen, wie sie beim Cyclohexanol angeführt sind, ausgeführt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedete nach dem Trocknen mit Calciumchlorid bei 96—110°; $D_{20} = 0.8118°$; MK = 53.76.

0.1795 g Sbst.: 0.5718 g CO_2, 0.2012 g H_2O.

C_7H_{12}. Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 86.88, » 12.40.

Das erhaltene Methyl-cyclohexen besteht, nach seinem Siedepunkt und seinen anderen Eigenschaften zu urteilen, aus einem Gemisch mehrerer Isomeren. Die Bildung von Isomeren aus dem Methyl-cyclohexanol kann vor allem durch eine in mehreren Richtungen vor sich gehende Dehydratation erklärt werden:



außerdem aber auch durch eine katalytische Isomerisation der gebildeten Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Tonerde, wie ich es für das Isopropyl-äthylen[2]) gezeigt habe.

Das nach meiner Methode dargestellte Methyl-cyclohexen gab ein krystallinisches Nitrosit mit dem Schmp. 114—115°, bei dessen Bearbeitung

[1]) Ж. 37 [1905]; Chem. Zentralbl. 1906, II, 87.
[2]) Diese Berichte 36, 2000 [1903].

mit Nitrosylchlorid Krystalle des entsprechenden Nitrosylchlorids ausgeschieden wurden, welche nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Benzol bei 104° schmolzen.

0.1860 g Sbst.: 14.4 ccm N.

$C_7H_{12}NOCl$. Ber. N 8.67. Gef. N 8.93.

0.2222 g Sbst.: 28 ccm N.

$C_7H_{12}N_2O_4$. Ber. N 14.94. Gef. N 14.71.

Um das erhaltene Methyl-cyclohexen auf einen möglichen Gehalt an Methyl-cyclohexan zu prüfen, habe ich es mit einer 1-prozentigen Kaliumpermanganatlösung unter den von A. Faworsky und I. Borgmann[1]) beschriebenen Bedingungen oxydiert. In den Oxydationsprodukten wurde kein α-primär-tertiäres Glykol gefunden, woraus man schließen kann, daß das untersuchte Methyl-cyclohexen kein Methyl-cyclohexan enthält und folglich aus einem Gemisch nur der übrigen Isomeren besteht.

Einen Kohlenwasserstoff einheitlicher Struktur versuchte ich aus Methyl-cyclohexanol nach der Xanthogenat-Methode von Tschugajew[2]) zu erhalten. Zu dem Versuche wurde Methyl-cyclohexanol mit dem Sdp. 164.5—165° genommen; der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff zeigte nach einer zweimaligen Destillation über Natrium den Sdp. 98—106°, wobei der größte Teil bei 103—106° uberging. Das entsprechende Nitrosylchlorid hatte den Schmp. 107° und das spez. Gew. $D_{20} = 0.8058$.

0.1662 g Sbst.: 0.5311 g CO_2, 0.1902 g H_2O.

C_7H_{12}. Ber. C 87.50, H 12.50.

Gef. » 87.23, » 12.71.

Octahydro-naphthalin wurde aus Dekahydro-β-naphthol durch Erhitzen mit Tonerde im Hochdruckapparat auf 358° während 10 Stunden erhalten; auf 100 g des bei 243—248° siedenden Dekahydro-β-naphthols (welches durch Hydrogenisation von β-Naphthol mit Nickeloxyd unter hohem Druck dargestellt war) wurden 6 g Tonerde genommen und Wasserstoff in den Apparat bis auf einen Druck von 40 Atmosphären eingeführt. Der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff destillierte bei 195—215°; die bei 197—199° siedende Hauptfraktion wurde darauf näher untersucht.

0.1838 g Sbst.: 0.5936 g CO_2, 0.19265 g H_2O. — 0.1662 g Sbst.: 0 5376 g CO_2, 0.1760 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 88.03, 88.23, » 11.64, 11,64.

Spez. Gew. $D_{20} = 0.9103$. M.-K. = 70.8.

[1]) Ж 39, 1218 [1907].

[2]) Untersuchungen im Gebiete der Terpene und Campherarten, Dissertation (russisch), 1903.

Das Nitrierungsgemisch wirkt auf den Kohlenwasserstoff stark ein, Kaliumpermanganatlösung wird momentan entfärbt; bei der Bearbeitung mit Nitrosylchlorid und mit einem Gemisch von Salpetersäure mit Amylnitrit wurden keine krystallinischen Produkte erhalten; bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in essigsaurer Lösung wurde ein Hydrobromid erhalten, das unter gewöhnlichem Druck unter Zersetzung siedete, unter einem Druck von 20 mm bei 95—100° destillierte. Bei der Anlagerung von Brom in alkoholisch-ätherischer Lösung wurde ein krystallinisches Dibromid erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 169° hatte.

Wie aus den beschriebenen Versuchen zu ersehen ist, steht der Tonerde im Gebiete der katalytischen Dehydratation organischer Verbindungen eine ausgedehnte und weite Anwendung bevor.

An der Ausführung dieser Versuche beteiligten sich die an der Artillerie-Akademie studierenden Offiziere Drachusoff und Wisocky.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, den 2./15. September 1910.

518. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXI. Einfluß fremder Stoffe auf die Aktivität der Katalysatore.

(Eingegangen am 12. November 1910.)

In einer meiner früheren Arbeiten[1]) habe ich gezeigt, daß die Hydrogenisation der Äthylen-Bindung aliphatischer Verbindungen unter hohen Drucken mit Kupferoxyd als Katalysator sehr leicht vor sich geht und bei allen Olefinen mit einem beliebigen Atomkomplex an der Doppelbindung beobachtet wird; was die hydroaromatischen Verbindungen mit einer Doppelbindung im Kerne betrifft, so erwies es sich, daß Wasserstoff diese in Gegenwart von Kupferoxyd nicht hydrogenisiert. Zu dieser Folgerung über die Hydrogenisation hydroaromatischer Verbindungen war ich auf Grund meiner Versuche über die Anlagerung von Wasserstoff an Tetrahydro-benzol in Gegenwart von reduziertem Kupfer und von Kupferoxyd gekommen, welche in meinem aus Phosphorbronze hergestellten Hochdruckapparat ausgeführt waren. Als aber in einem Falle ganz zufällig statt des kupfernen Apparates ein Apparat mit einem eisernen Rohr angewandt wurde, erhielt ich

[1]) Diese Berichte **42**, 2090 [1909].

ganz andere Resultate, denn es erwies sich, daß dabei auch die Doppelbindung im Kerne hydrogenisiert wird.

Die Tatsache, daß ein und derselbe Katalysator — Kupferoxyd — je nach dem Material der Röhren, in denen die Reaktion vor sich geht, eine verschiedene Wirkung auf den Gang der Hydrogenisation der Doppelbindung im Kerne hydroaromatischer Verbindungen ausübt, veranlaßte mich, eine Reihe systematischer Versuche anzustellen, um mich von dem Vorhandensein eines derartigen Einflusses zu überzeugen.

Zunächst stellte ich mir die Aufgabe, zu konstatieren, ob in der Tat die Hydrogenisation der Doppelbindung in Äthylen-Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Kupferoxyd in eisernen und in kupfernen Röhren verschieden verläuft. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Versuche zur Hydrogenisation von Amylen (Trimethyl-äthylen) unter verschiedenen Bedingungen angestellt. Früher hatte ich schon gezeigt, daß das Amylen in einem Apparate mit einem eisernen Rohr in Gegenwart von Kupferoxyd bei 300° während 12 Stunden vollständig zu Isopentan, welches keine Spur eines Äthylen-Kohlenwasserstoffes enthält, hydrogenisiert wird[1]). Wenn man in ein eisernes Rohr kein Kupferoxyd einführt, findet auch bei der hohen Temperatur von 330° und einem hohen Wasserstoffdruck nicht die geringste Hydrogenisation des Amylens statt, und nur ein geringer Teil des Amylens erleidet eine Polymerisation. Wenn man statt des eisernen Rohres ein kupfernes anwendet und dieses mit Kupferoxyd oder mit reduziertem Kupfer beschickt, findet zwar eine Hydrogenisation statt, die Reaktion geht aber trotz der höheren Temperatur, als im eisernen Rohr, nicht bis zu Ende. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Katalysator	P in Atm.	P max	P am Schluß	T	Zeit in Stunden	Reaktionsprodukt
Kupfernes Rohr	Cu	110	222	80	320°	16	66 % ungesättigt 33 » gesättigt
» »	CuO	110	165	70	320°	16	66 % ungesättigt 33 » gesättigt
» »	Cu	120	195	70	340°	28	60 % ungesättigt 40 » gesättigt

[1]) Diese Berichte 42, 2090 [1909].

Der Kohlenwasserstoff, den man bei der Hydrogenisation in dem kupfernen Rohr erhält, besteht aus einem Gemisch von Pentan und Amylen und siedet bei 35—38°; er entfärbt Kaliumpermanganatlösung und addiert energisch Brom. Um die Menge des unverändert gebliebenen Äthylen-Kohlenwasserstoffes zu bestimmen, habe ich zu 10 g des erhaltenen Kohlenwasserstoffes unter starker Abkühlung tropfenweise Brom bis zum Auftreten einer rötlichen Färbung zugegeben. Statt der theoretischen 23 g Brom wurden dabei 15 g Brom verbraucht, was einem Gehalt von ungefähr 66% Amylen entspricht. Die etwa 3 g des unveränderten Kohlenwasserstoffes siedeten bei 29—31°, bewirkten keine Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung und bestanden folglich aus Isopentan.

In dem letzten, in der Tabelle angeführten Versuche war der Wasserstoffdruck im Apparat am Ende der Reaktion während der letzten 18 Stunden bei einer Temperatur von 340° konstant geblieben, woraus man schließen muß, daß die Reaktion einen Gleichgewichtszustand erreicht hatte, nach der Gleichung

$$C_5H_{10} + H_2 \rightleftharpoons C_5H_{12};$$

diese Reaktion ist folglich in Gegenwart von reduziertem Kupfer oder Kupferoxyd als Katalysator eine umkehrbare. Wir haben hier einen ähnlichen Fall vor uns, wie bei der Hydrogenisation von Zimtsäure mit reduzierten Kupfer[1]), wobei die Anlagerung des Wasserstoffs an die Zimtsäure sich ebenfalls als eine umkehrbare Reaktion erwies.

Darauf wurden Versuche über die Hydrogenisation von Tetrahydro-benzol und Methyl-cyclohexen in eisernen und kupfernen Röhren angestellt.

Hydrogenisation des Tetrahydro-benzols. 30 g Tetrahydrobenzol wurden im eisernen Apparat unter einem Wasserstoffdruck von 125 Atm. mit 3 g Kupferoxyd auf 330° während 12 Stunden erhitzt, wobei reinstes Hexahydro-benzol erhalten wurde, welches bei 80—80.5° siedete und mit dem Nitrierungsgemisch keine Reaktion gab.

0.1673 g Sbst.: 0.5244 g CO_2, 0.2114 g H_2O.

C_6H_{12}. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.48, » 14.04.

Beim Erhitzen von 22 g Tetrahydro-benzol im eisernen Apparat unter einem Wasserstoffdruck von 120 Atm. mit 4 g reduziertem Kupfer auf 330° während 21 Stunden wurde ebenfalls Hexahydrobenzol erhalten, das mit dem Nitrierungsgemisch nicht reagierte und bei 80—80.5° siedete.

---

[1]) Diese Berichte 42, 2099 [1909].

Hydrogenisation des Methyl-tetrahydrobenzols.

20 g des Kohlenwasserstoffes wurden im eisernen Apparat mit 3 g Kupferoxyd unter einem Wasserstoffdruck von 125 Atm. 7 Stunden auf 330° erhitzt. Der dabei erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich als Hexahydro-toluol, reagierte nicht mit dem Nitrierungsgemisch, siedete bei 93—98° und hatte das spez. Gew. $D_{20} = 0.7748$.

0.1610 g Sbst.: 0.5068 g CO_2, 0.2046 g H_2O. — 0.1513 g Sbst.: 0.4823 g CO_2, 0.1946 g H_2O.

C_7H_{14}. Ber. C 85.71, H 14.29.
Gef. » 85.85, 85.82, » 14.12, 14.11.

Hydrogenisation des Octahydro-naphthalins. Octahydro-naphthalin mit dem Sdp. 188—190° wurde aus Dekahydro-β-naphthol durch Dehydratation mittels Tonerde dargestellt. 15 g des Kohlenwasserstoffs wurden im eisernen Apparat mit 3 g reduziertem Kupfer 18 Stunden auf 360° bei einem Anfangsdruck des Wasserstoffs von 110 Atm. erhitzt. Das Reaktionsprodukt war eine Flüssigkeit, welche zwischen 80° und 196° siedete und durch fraktionierte Destillation in zwei Fraktionen: I. 80—83°, und II. 185—190°, geteilt wurde.

Die Analyse der Fraktion I zeigte, daß dieselbe aus Hexahydro-benzol bestand.

0.1602 g Sbst.: 0.5024 g CO_2, 0.2070 g H_2O.

C_6H_{12}. Ber. C 85.71, H 14.29.
Gef. » 85.53, » 13.36.

Die Fraktion II bestand nach der Analyse aus Dekahydro-naphthalin.

0.1694 g Sbst.: 0.5414 g CO_2, 0.2070 g H_2O.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.90, H 13.20.
Gef. » 87.16, » 12.91.

Auf diese Weise findet bei der Hydrogenisation des Tetrahydro-naphthalins zum Teil eine Sprengung des Naphthalinkernes, unter Bildung von Hexahydro-benzol, statt.

Diese Versuche erweisen, daß die Anlagerung von Wasserstoff an eine Doppelbindung im Kerne in Gegenwart von Kupferoxyd ganz ebenso stattfinden kann, wie an eine Äthylenbindung in einer aliphatischen Kette, aber nur unter der Bedingung, daß man diese katalytische Reaktion in einem Hochdruckapparat mit einem eisernen Rohr vornimmt. Wenn man aber statt eines eisernen Apparates zur Hydrogenisation der genannten cyclischen Kohlenwasserstoffe einen Apparat aus Phosphorbronze anwendet, erhält man ganz andere Resultate. Die Ergebnisse der entsprechenden Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr. der Vers.		Katalysator	P in Atm.	P max.	P am Schluß	T°	Zeit in Stdn.	D_{20}	Reaktionsprodukt
1	Tetrahydrobenzol 21 g	Cu 3 g	98	164	84	340—350	19	—	Sdp. 82—84°, starke Wirkung des Nitrierungsgemischs
2	Tetrahydrobenzol 25 g	»	108	200	95	350—360	21	0.7900	»
3	Tetrahydrobenzol 25 g	»	108	170	87	350	60	—	Starke Wirkung des Nitrierungsgemischs
4	Tetrahydrobenzol 25 g	Cu	108	168	87	350	53	—	»
5	Methylcyclohexen 20 g	»	101	200	90	353	10	0.7958	Starke Wirkung des Nitrierungsgemischs
6	Tetrahydrobenzol 30 g	Cu + Fe	110	192	90	350	20	—	Sdp. 80—81°, reines Hexahydro-benzol

Wie die angeführte Tabelle zeigt, geht die Hydrogenisation in einem kupfernen Rohe nicht bis zu Ende, und das Nitrierungsgemisch wirkt auf das Reaktionsprodukt stark ein. Bringt man aber, in das kupferne Rohr außer reduziertem Kupfer noch Eisenspäne, so geht die Hydrogenisation bis zu Ende, und man erhält ein Hexahydro-benzol, welches keine Spur von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthält.

Um zu zeigen, wie weit die Hydrogenisation in einem kupfernen Rohre geht, will ich die Analysen der Ausgangsprodukte und der Endprodukte der Reaktion anführen.

Versuch 1. Ausgangsmaterial, Tetrahydrobenzol C_6H_{10}: C 87.85, H 12.20.

Reaktionsprodukt. 0.1892 g Sbst.: 0.6334 g CO_2, 0.2314 g H_2O.

Gef. C 87.16, H 12.97.

Versuch 2. Ausgangsmaterial, Tetrahydrobenzol C_6H_{10}: C 87.45, H 12.20.

Reaktionsprodukt. 0.1696 g Sbst.: 0.5372 g CO_2, 0.2078 g H_2O.

C_6H_{12}. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 86.38, » 13.61.

Versuch 5. Ausgangsmaterial, Methyl-cyclohexen C_7H_{12}: C 87.30, H 12.20.

Reaktionsprodukt. 0.1764 g Sbst.: 0.5598 g CO_2, 0.2080 g H_2O.

C_7H_{14}. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 86.58, » 13.10.

Aus diesen Analysen kann man schließen, daß eine bedeutende Menge des entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffes Wasserstoff nicht addiert, ungeachtet dessen, daß die Temperatur bei den Versuchen auf 20—30° höher gehalten wurde, als bei der Hydrogeni-

sation derselben Kohlenwasserstoffe im eisernen Rohr, in welchem die Reaktion außerdem viel rascher vor sich geht.

Weitere Hydrogenisationsversuche wurden mit Octahydro-naphthalin, Pinen und Carven angestellt und gaben folgende Resultate.

	Katalysator	P in Atm.	P max	P am Schluß	T	Zeit in Stunden	D	Reaktionsprodukt
Octahydro-naphthalin 15 g	Cu	109	163	107	348°	20	0.9003	Sdp. 188—190°; das Nitrierungsgemisch wirkt stark: Isomerisation
Pinen	»	92	153	69	285°	28	0.8219	Sdp. 167—180°; Reaktion geht nicht zu Ende; Verharzung
Carven	»	108	181	—	290°	28	0.8332	Sdp. 170—176°; Reaktion geht nicht zu Ende; Verharzung

Octahydro-naphthalin erleidet in einem kupfernen Rohr beinahe gar keine Hydrogenisation, wie aus der Analyse des Reaktionsproduktes zu sehen ist.

0.1876 g Sbst.: 0.6054 g CO_2, 0.2036 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.77.

Gef. » 88.01, » 12.00.

Pinen und Carven werden ebenfalls nicht bis zu Ende hydrogenisiert, d. h. sie addieren weniger, als eine Molekel Wasserstoff.

0.1649 g Sbst. des hydrierten Pinens gaben 0.5296 g CO_2, 0.1864 g H_2O.

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.05.

$C_{10}H_{16}$. Ber. » 88.23, » 11.77.

Gef. » 87.62, » 12.56.

0.1797 g des hydrierten Carvens gaben 0.5710 g CO_2, 0.1986 g H_2O.

Gef. C 87.54, H 12.44.

Alle mitgeteilten Versuche führen zu dem Ergebnisse, daß die kupfernen Wandungen des Rohres einen nachteiligen Einfluß auf die Aktivität des reduzierten Kupfers als Katalysator ausuben, indem nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion, sondern auch ihr Grenzwert verringert werden; in einzelnen Fällen findet überhaupt keine Hydrogenisation der Doppelbindung statt, trotzdem die Temperatur hoher genommen wurde, als bei den Hydrogenisationen in einem eisernen Rohr. Diese beobachtete Verringerung der Aktivität des Katalysators kann entweder durch dessen Vergiftung erklärt werden, wie es auch früher angenommen wurde, oder man könnte auch zu-

geben, daß ein Katalysator seine volle Aktivität nur in Gegenwart eines zweiten Stoffes — in unserem Falle in Gegenwart von Eisen — erlangen kann, und dann haben wir eine besondere Art konjugierter katalytischer Wirkungen vor uns, welche bis jetzt noch nicht untersucht worden waren. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg, den 2./15. September 1910.

519. A. Skita und H. Ritter: Reduktions-Katalysen[1]). III.

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Vor kurzem[1]) ist gezeigt worden, daß sich Hydrogenisationen unter dem katalytischen Einfluß des Palladiums sehr einfach und bei Zimmertemperatur ausführen lassen, indem man den Wasserstoff in die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung der zu reduzierenden Substanz einpreßt, die noch kleine Mengen Palladiumchlorür und Gummi arabicum — letzteres als Schutzkolloid — aufgelöst enthält. Das reduzierte Palladium wird hierbei in hydrosolische bezw. organosolische Lösung genommen, und die pechschwarze Lösung hat die Eigenschaft, bis zur Absättigung der zu reduzierenden Substanz in der Regel rapide Wasserstoff zu absorbieren.

Bei diesen Reduktionen hat sich herausgestellt, daß die Wasserstoffaufnahme durch die zu reduzierende Substanz nicht nur um so rascher erfolgt, sondern auch um so vollständiger verläuft, je größer der Druck des Wasserstoffs ist, mit dem die Reduktionslösung in Berührung ist, ähnlich wie auch W. Ipatiew[2]) mit Drucksteigerungen weitergehende Reduktionen erzielte, als dies bei der Reduktion nach Sabatier möglich war. So konnte in einigen Fällen bei einigen ungesättigten Ketonen und Aldehyden erst dann eine quantitative Aufhebung der Doppelbindung erreicht werden, als der Wasserstoff-Überdruck von $^1/_4$ auf 1 Atmosphäre erhöht wurde, z. B. beim Isophoron und beim Cyclocitral[3]).

Von Keton-Reduktionen dieser Art darf noch die des *d*-Pulegons Interesse beanspruchen, da dieses wesentlich in *d*-Menthon übergeführt werden konnte.

[1]) Diese Berichte **41**, 3938 [1908]; **42**, 1627 [1909].
[2]) Vergl. z. B. diese Berichte **40**, 1276 [1907].
[3]) Diese Berichte **42**, 1627 [1909].

Zwar haben schon Beckmann und Pleißner[1]) gezeigt, daß Pulegon zu Menthon zu reduzieren ist, doch haben sie aus dem *d*-Pulegon ein linksdrehendes Hydrobromid erhalten, welches dann bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol in *l*-Menthon überging. Ebenso ergab die direkte Reduktion von *d*-Pulegon mit Natrium und Äthylalkohol *l*-Menthol. Hingegen ist es Haller und Martine[2]) gelungen, das *d*-Pulegon nach Sabatier zu rechtsdrehenden Pulegon-Gemischen (Pulegomenthonen) zu reduzieren.

Die Reduktion des *d*-Pulegons wurde unter 1 Atmosphäre Überdruck ausgeführt, und die Mengen des Palladiumchlorürs, wie auch die des Gummi arabicums bei dieser und den folgenden Reduktionen auf 0.25 g herabgesetzt.

10 g *d*-Pulegon (Sdp. 221.2°) aus dem Poleyöl (Schimmel & Co.) hergestellt. absorbierten in wäßrig-alkoholischer Lösung 1.8 l Wasserstoff. Aus dem Reduktionsprodukt wurde eine Hauptfraktion erhalten, die nach der 2. Destillation von 206—207° siedete und bei der Analyse die Zahlen des Menthons ergab. Übereinstimmend damit war der Pfefferminzgeruch des Menthons und sein spez. Gew. $d_{20} = 0.889$.

$C_{10}H_{18}O$ (154). Ber. C 77.93, H 11.69.
Gef. » 77.89, » 11.68.

Das Oxim war flussig, es lag also nicht *l*-Menthon vor[3]).

$C_{10}H_{17}ON$ (167). Ber. C 71.85, H 10.18.
Gef. » 71.61, » 10.19.

Die optische Untersuchung des Menthons im Natriumlicht des Polarisationsapparates bestätigte die Vermutung, daß es sich um teilweise racemisiertes *d*-Menthon handelte.

$$[\alpha]_D^{20} = +11.7^{\circ}.$$

Ein kleiner Rest des Reduktionsproduktes hatte den Siedepunkt des Menthols 210—211° und war ebenfalls rechtsdrehend, doch war sehr wenig von dieser Substanz entstanden.

Es ist sicher anzunehmen, daß unter dem Einfluß der milden Palladium-Reduktion bei dem Pulegon eine Umkehrung der Ebene des polarisierten Lichtes nicht stattgefunden hat, daß infolgedessen dem rechtsdrehenden Pulegon das rechtsdrehende Menthon entspricht, und daß die Bildung von linksdrehendem Hydrobromid und Menthon,

[1]) Ann. d. Chem. **262**, 3 [1891].

[2]) Compt. rend. **146**, 1298; Chem. Zentralbl. **1905**, II. 134.

[3]) C. Harries: V. Meyer u. P. Jacobsons Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. II, 894 [1902].

die Beckmann und Pleißner beobachtet hatten, auf die Wirkung der starken Bromwasserstoffsäure zurückzuführen ist.

Reduktion von Mesityloxyd und Phoron. Während bei dem Überdruck einer Atmosphäre bei den bisher beschriebenen Reduktionen die Aufnahme von Wasserstoff mit der Absättigung der Doppelbindung des zu reduzierenden Körpers ihr Ende erreichte, schien das Phoron eine Ausnahme zu machen, das, wie bereits beschrieben [1]), unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff glatt in den gesättigten Alkohol, das Diisobutyl-carbinol, überging. Dies ist im ersten Augenblick um so auffallender, als das Mesityloxyd, genau unter denselben Bedingungen reduziert, bloß unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in das gesättigte Keton, das Methyl-isobutyl-keton umgewandelt wurde, worauf eine weitere Absorption nicht mehr stattfand.

10 g Mesityloxyd (Sdp. 135—140°) absorbierten 2200 ccm Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt ergab bei der 2. Destillation 8.5 g einer wasserklaren Flüssigkeit vom Sdp. 112—115°, deren Analyse auf $C_6H_{12}O$ = 100 stimmende Werte ergab.

Ber. C 72.00, H 12.00.
Gef. » 71.77, » 11.75.

Daß Methyl-isobutyl-keton entstanden war, wurde noch durch das spez. Gew. d_{15} = 0.8084 und die Bildung der schön krystallisierenden Bisulfitverbindung nachgewiesen, die aus diesem Keton glatt beim Schütteln mit konz. Bisulfitlösung entsteht. Ausbeute an gesättigtem Keton 85 % der Theorie.

Das verschiedene Verhalten von Mesityloxyd und Phoron findet seine Erklärung, nachdem Harries [2]) gezeigt hat, daß ungesättigte Substanzen, die ihren Doppelbindungen verschiedene Gruppen benachbart haben, verschieden leicht reduzierbar sein können. Im Sinne dieser Anschauung ist es wahrscheinlich, daß die an dem C=O befindliche Methylgruppe Veranlassung ist, daß das Mesityloxyd schwerer als das Phoron zu reduzieren ist, das noch zweifach konjugierte Doppelbindung besitzt.

$$(CH_3)_2C = \boxed{CH}.\underset{\boxed{CH_3}}{C} = O \qquad (CH_3)_2C = \underset{H}{\boxed{C}} - \underset{O}{\overset{}{C}} - \underset{H}{\boxed{C}} = (CH_3)_2.$$

Mesityloxyd schwerer reduzierbar als Phoron.

Auch Derivate des Mesityloxyds verhalten sich unter diesen Bedingungen analog, z. B. lieferte der Carbonsäureester des Mesityloxyds,

[1]) loc. cit. [2]) Ann. d. Chem. **330**, 227 [1904].

der auch unter dem Namen Isopropyliden-acetessigester[1]) bekannt ist, bei der Reduktion nur das gesättigte Keton, den Isopropyl-acetessigester, eine Substanz, welche schon Frankland und Duppa[2]) durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Natriumacetessigester erhalten haben.

8 g Isopropyliden-acetessigester (Sdp_8. 89—91°) absorbierten 390 ccm Wasserstoff bei 1 Atmosphäre Überdruck oder 780 ccm Wasserstoff bei 752 mm und 18°. Das Reduktionsprodukt hatte den Sdp. 202—203° und gab bei der Analyse folgende Werte:

$C_9H_{16}O_3$ (172.1). Ber. C 62.74, H 9.37.
Gef. » 62.69, » 9.27.

Dagegen konnte festgestellt werden, daß, als an das Phoron unter denselben Bedingungen wie beim Mesityloxyd bloß soviel Wasserstoff angelagert wurde, als zur Absättigung der beiden Doppelbindungen nötig war, in der Hauptsache nicht Valeron erhalten wurde, sondern eine bei 178—181° siedende Flüssigkeit, die trotz stimmender Werte für $C_9H_{18}O$ ein einheitliches Oxim nicht ergab. Diese Flüssigkeit nahm bei weiterer Reduktion rasch noch 2 Atome Wasserstoff unter Bildung von Diisobutyl-carbinol auf, für welches die Analyse folgende Werte ergab:

$C_9H_{20}O$ (144). Ber. C 75.00, H 13.88.
Gef. » 74.94, » 13.37.

Diese Tatsachen legten den Gedanken nahe, einerseits zu versuchen, ob bei einem geringeren Partialdruck des Wasserstoffs das Phoron bloß zu dem gesättigten Keton, dem Valeron zu reduzieren ist, und andererseits, ob nicht durch einen höheren Wasserstoffdruck gesättigte Ketone, wie das Methyl-isobutyl-keton, welche unter den früheren Bedingungen keinen Wasserstoff mehr aufnehmen können, in die korrespondierenden sekundären Alkohole zu überführen sind.

In der Tat wurden bei einem Wasserstoffüberdruck von $^1/_2$ Atmosphäre vom Phoron nur 4 Atome Wasserstoff aufgenommen, ohne daß im Laufe von 3 Stunden eine weitere Absorption zu verzeichnen gewesen wäre.

10 g Phoron absorbierten bei $^1/_2$ Atmosphäre Überdruck und 19° 1975 ccm Wasserstoff, entsprechend 2770 ccm bei 0° und 760 mm oder 88 % der Theorie. Das Reaktionsprodukt bestand fast ausschließlich aus einer schwach gelbgefärbten Flüssigkeit vom Sdp. 164°, die sich durch Analyse, Oxim und Semicarbazon als Valeron erwies.

---

[1]) Über die Herstellung aus Aceton und Acetessigester vergl. H. Pauly, diese Berichte **30**, 481 [1897] und **40**, 4174 [1907].

[2]) Ann. d. Chem. **145**, 78.

$C_9H_{18}O$ (142). Ber. C 76.06, H 12.67.
Gef. » 76.01, » 12.60.

Das Oxim[1]) hatte den Sdp_{18}. 112—114°, das Semicarbazon[1]) hatte den Schmp. 105—106°.

Das Valeron wurde in einer Ausbeute von 8 g erhalten. Da mit der bisherigen Apparatur eine wesentliche Steigerung des Druckes nicht gut ausgeführt werden konnte, wurde nun das Absorptionsgefäß (Sektflasche) direkt mit einer Wasserstoffbombe in Verbindung gebracht, an deren Reduzierventil man den Druck ablesen konnte.

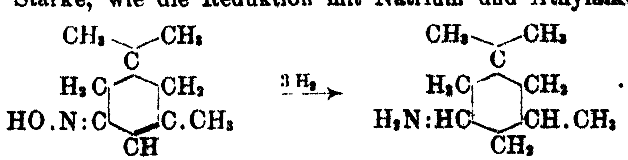
Auf diese Weise wurde das Mesityloxyd 11 Stunden unter einem Wasserstoffdruck von 5 Atmosphären geschüttelt. Das Reaktionsprodukt bestand im wesentlichen aus einer von 129—134° siedenden Substanz, welche, mit Phenylisocyanat geschüttelt, nach mehrstündigem Stehen ein krystallinisches Isocyanat ergab, das aus Essigäther umkrystallisiert den Sdp. 140—142° zeigte[2]).

Unter der Einwirkung des höheren Drucks war also das Methyl-isobutyl-carbinol durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen aus dem Mesityloxyd entstanden.

Analog verhielten sich cyclische Ketone und auch deren Oxime. Während z. B. das Oxim des Isophorons[3]) unter dem Überdruck einer Atmosphäre nur sehr wenig einer basisch riechenden Flüssigkeit lieferte, wurde unter dem Wasserstoffdruck von 4 Atmosphären ein Amin zu etwa 60 % der Theorie erhalten. Die Untersuchung ergab übereinstimmend mit unseren bisherigen Beobachtungen[4]) die Bildung des vollständig hydrierten Amins. Über Baryt destilliert hatte die Base den Sdp. 178—181° und lieferte ein Dibromderivat.

$C_9H_{17}NBr_2$ (299). Ber. Br 53.2. Gef. Br 51.93.

Es lag also das zuerst von Knoevenagel[5]) durch Reduktion des Isophoron-Oxims mit Natrium und Äthylalkohol erhaltene Amido-5-trimethyl-1.1.3-hexahydrobenzol vor. Die Palladium-Reduktion war in diesem Falle durch die Druckvermehrung von der Stärke, wie die Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol.



[1]) Nef, Ann. d. Chem. 318, 169 [1901].
[2]) Diese Berichte 41, 2939 [1908]. [3]) Ann. d. Chem. 297, 197 [1897].
[4]) Diese Berichte 40, 4171 [1907]. [5]) Ann. d. Chem. 297, 197 [1897].

Infolgedessen war die Überführung in Alkohole auch bei gesättigten Ketonen und wahrscheinlich auch bei Aldehyden zu erwarten. Als Beispiel wurde ein gesättigter aromatischer Aldehyd, der Phenyl-acetaldehyd, gewählt. Während der Phenyl-acetaldehyd mit Palladium bei dem Überdruck einer Atmosphäre noch keine Spur Wasserstoff aufnahm, zeigte er bei einer Druckvermehrung auf 5 Atmosphären und ebenso bei der Sabatierschen Reduktion über Nickel deutliche Wasserstoffabsorption. Die Untersuchung ergab in beiden Fällen die Bildung von Phenyl-äthylalkohol, mit welchem der Sdp. 108—110° und auch das spez. Gew. $D_{18} = 1.038$ gut übereinstimmte.

$C_8H_{10}O$ (122). Ber. C 78.68, H 8.20.
Gef. » 78.31, » 8.36.

Das Acetat hatte den Sdp. 232° und das spez. Gew. $D_{18} = 1.0299$.

$C_{10}H_{12}O_2$ (164). Ber. C 73.17, H 7.37.
Gef. » 72.58, » 7.17.

Der Phenyl-äthylalkohol, der bekanntlich in der Industrie der Riechstoffe Anwendung findet, wird in der Praxis meist durch die Reduktion des Esters der Phenylessigsäure nach Bouveault und Blanc[1]) hergestellt, da er sich nach diesem Verfahren in besserer Ausbeute bildet als nach den bisherigen Versuchen, den Phenyl-acetaldehyd zu reduzieren. Da aber der Phenyl-acetaldehyd nach den beiden D. R.-P. 107 228—29 H. Erdmanns leicht aus Zimtsäure zugänglich ist und die Ausbeuten an Phenyl-äthylalkohol bei der Palladium-Reduktion nicht unbedeutend sind, dürfte die weitere Ausgestaltung dieses Verfahrens auch von technischem Interesse sein. Es spricht nämlich vieles dafür, daß durch weitere Abänderung der Versuchsbedingungen, z. B. durch eine weitere Verstärkung des Wasserstoffdruckes, das Gleichgewicht noch weiter zugunsten der höher hydrierten Substanzen verschoben werden kann.

Chinon geht bei dieser Hydrierung glatt in Hydrochinon über, was bei dem bekannten Verhalten der Chinone natürlich nicht als Ausnahmefall der ungesättigten Ketone angesehen werden kann. Durch die Versuche über die katalytischen Reduktionen der α,β-ungesättigten Ketone scheint vielmehr festgestellt, daß unter gewissen Druckgrenzen, die für jedes Individuum eine konstante Größe vorstellen, auch die Wasserstoffabsorption innerhalb ganz bestimmter Grenzen stattfindet. Es findet zuerst die Aufhebung der Doppelbindung statt, wonach sich die Aufnahmefähigkeit des Wasserstoffes mit der Druckvergrößerung derart steigert, daß weitergehende

[1]) Compt. rend. **137**, 60; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 551.

Reduktionen, z. B. zu gesättigten Alkoholen stattfinden können. Dagegen verringert sich die Wasserstoff-Aufnahme mit der Verminderung des Druckes, so daß die Ausbeute zunächst an den sekundären Reduktionsprodukten zugunsten der primären sinkt und bei weiterer Druckverminderung auch an den primären Reduktionsprodukten — in diesem Falle den gesättigten Ketonen — zurückgeht.

Hrn. A. v. Fabrizius, der uns bei der Ausführung des experimentellen Teiles unterstützt hat, sprechen wir unseren Dank für seine Bemühungen aus.

520. O. Kühling: Notiz über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoyl-essigester.

(Eingegangen am 7. November 1910.)

Im Ferienheft dieser Berichte (S. 2414) habe ich eine aus Carboxäthyl-phenacyl-barbitursäure und überschüssigem Phenylhydrazin entstehende Verbindung vom Schmp. 174—175° beschrieben, welcher ich auf Grund der Analysenwerte mit Vorbehalt die Formel $C_{21}H_{18}ON_4$ beilegte, mit welcher die gefundenen Zahlen besser übereinstimmten als mit der um 2 Wasserstoffatome reicheren des Phenylhydrazids des Benzoylessigsäure-phenylhydrazons.

$C_{21}H_{18}ON_4$.	Ber. C	73.68,	H 5.26,	N 16.37.
$C_{21}H_{20}ON_4$.	» »	73.26,	» 5.81,	» 16.28.
	Gef. »	73.75,	» 4.91,	» 16.37.

Die neue Verbindung entsteht, wie ich inzwischen festgestellt habe, auch beim Stehen der eisessigsauren Lösung eines Gemisches von Benzoylessigester und überschüssigem Phenylhydrazin; sie scheidet sich z. B. aus einer Lösung von 3.84 g des Esters und 8 g der Base in 100 ccm Eisessig allmählich in gut ausgebildeten roten Nadeln ab, welche wie das aus Carboxäthyl-phenacyl-barbitursäure erhaltene Produkt und eine Mischprobe bei der angegebenen Temperatur (174—175°) schmelzen.

Ob die Verbindung der in der früheren Mitteilung mit Vorbehalt aufgestellten Formel eines Anilino-diphenyl-keto-tetrahydrotriazins tatsächlich entspricht oder trotz der abweichenden Analysenzahlen nicht doch das Phenylhydrazid des Benzoylessigsäure-phenylhydrazons darstellt, kann nur durch eingehendere Untersuchung festgestellt werden.

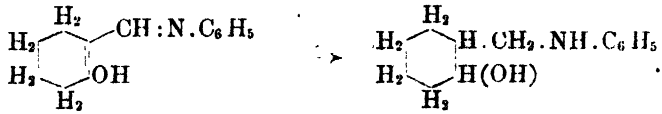
Ich bin an der Fortführung der Versuche zurzeit verhindert, hoffe aber, die Arbeit später wieder aufnehmen zu können.

521. W. Borsche und R. Schmidt: Δ^1-Tetrahydro-benzaldehyd aus *R*-Hexanon.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 21. November 1910.)

Wenn man das gelbe Anilid des Oxymethylen-*R*-hexanons, das wir vor kurzem an anderer Stelle[1]) beschrieben haben, in siedendem Alkohol gelöst mit Natrium reduziert, nimmt es 2 H_2 auf und verwandelt sich in farbloses *o*-Oxy-hexahydrobenzyl-anilin:



Für 2 g Anilid wurden 100 ccm absoluter Alkohol und 5 g Natrium verwandt. Nach vollendeter Reduktion wurde schwefelsauer gemacht, der Alkohol abgeblasen und aus dem erkalteten Destillationsrückstand der Amidoalkohol durch Ammoniak gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildete er farblose Blättchen vom Schmp. 98—100°.

0.1312 g Sbst.: 0.3655 g CO_2, 0.1115 g H_2O.

$C_{13}H_{19}ON$. Ber. C 76.03, H 9.33.

Gef. » 76.07, » 9.52.

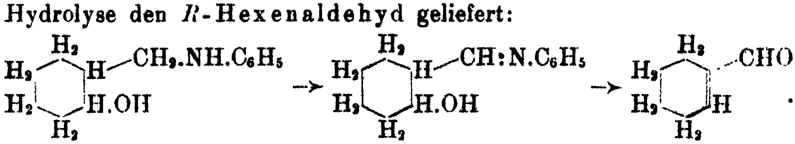
Als wir diese Verbindung in Eisessig mit der berechneten Menge Chromtrioxyd zum Keton zu oxydieren versuchten, schied sich reichlich Anilinschwarz ab. Zugleich machte sich ein intensiver Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, der uns veranlaßte, Wasserdampf durch das Gemisch zu leiten und im Destillat auf den Urheber dieses Geruches zu fahnden. In der Tat gab es mit Semicarbazidlösung versetzt nach kurzem Stehen einen reichlichen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 212—213° schmolz und sich mit dem von Wallach beschriebenen Semicarbazon des Δ^1-Tetrahydro-benzaldehyds[2]) identisch erwies:

0.1729 g Sbst.: 0.3656 g CO_2, 0.1224 g H_2O.

$C_8H_{13}ON_3$. Ber. C 57.44, H 7.84.

Gef. » 57.67, » 7.92.

Die Oxydation hatte also nicht am *O*-, sondern am *N*-haltigen Teil des Moleküls angegriffen, und das zunächst entstandene Anilid des Hexahydro-salicylaldehyds hatte dann durch Wasserabspaltung und Hydrolyse den *R*-Hexenaldehyd geliefert:



[1]) Ann. d. Chem. **377**, 85 [1910]. [2]) Ann. d. Chem. **347**, 337 [1906].

Bei einer Wiederholung des Versuches mit einer etwas größeren Menge *o*-Oxy-hexahydrobenzyl-anilin [etwa 10 g] stellte sich leider heraus, daß das Verfahren wenigstens in der eben beschriebenen Form trotz seines scheinbar sehr glatten Verlaufes für die präparative Gewinnung von Δ^1-Tetrahydro-benzaldehyd nicht geeignet ist: wir konnten nur ca. 10% der theorisch zu erwartenden Ausbeute an Aldehyd als Semicarbazon isolieren, der Rest hatte sich zu einem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Harz polymerisiert. Vielleicht werden sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen etwa in der Weise, daß man die einzelnen Phasen der Reaktion gesondert vor sich gehen läßt, günstigere Resultate erzielen lassen. Wir haben aber unsere Beobachtung nach dieser Richtung nicht weiter durchgearbeitet, da wir bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur auf einige Veröffentlichungen der »Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning«[1]) stießen, die demselben Problem gewidmet sind.

522. Carl Bülow: Synthese von Derivaten des 1.2.7-Pyrazo-pyridins, einer neuen Ordnung homo-(*C.C*)-kondensierter, bisheterocyclischer Verbindungen.

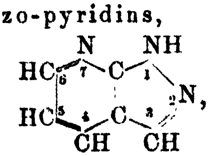
(Unter Mitarbeit von Karl Haas.)

[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Von den 45 theoretisch möglichen, bisheterocyclischen Doppelkernen, die sich vom Inden und seinen Ringisomeren dadurch ableiten, daß an Stelle der $.CH_2$- die NH-Gruppe steht, und daß außerdem noch zwei beliebige Methingruppen durch die gleiche Anzahl Stickstoffatome ersetzt sind, hat man bis jetzt[2]) nur drei dargestellt: das 1.2.3-»Benzisotriazol« (Azimidobenzol), das 2.1.3-»Pseudoazimidobenzol« und die A. Michaelisschen 2.1.5-Körper[3]).

Es ist mir nun vor kurzem gelungen, durch eine neue Synthese Derivate des 1.2.7-Pyrazo-pyridins,



zu gewinnen. Das sind Repräsentanten einer nicht bekannten

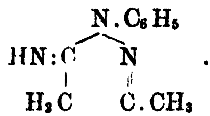
[1]) cf. z. B. Chem. Zentralbl. **1901**, II, 248.

[2]) M. M. Richter, Lexikon, III. Auflage, S. 18 (1.2.3-, 2.1.3- und 2.1.5-»Benztriazole«).

[3]) A. Michaelis, Ann. d. Chem. **366**, 396 [1909].

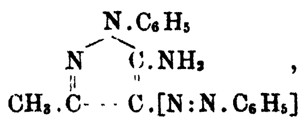
Ordnung »homo-(*C.C*)-kondensierter, bisheterocyclischer Verbindungen«, in denen ein Pyrazol- und ein Pyridinring durch eine beiden gemeinsame Äthylengruppe »naphthalinoid« verkuppelt sind.

Als Ausgangsmaterial diente das von Walther[1]) vor 13 Jahren aus dem »Phenylhydrazon des Diacetonitrils vom Schmp. 97°« gewonnene »1-Phenyl-3-methyl-5-imino-pyrazolon« der Formel



Denselben bei 116° schmelzenden Körper erhielten später Michaelis und Gunkel[2]) bezw. Stolz[3]) aus Antipyrinchlorid und Ammoniumcarbonat oder Ammoniak. Und endlich ist die gleiche Substanz erst vor kurzem wieder von Ernst Mohr[4]) untersucht worden, der, wie die anderen, auch jetzt noch die Frage offen läßt, »ob der Verbindung $C_{10}H_{11}N_3$ die Amido- oder die Imidoformel zukomme«, »da sich das mit Sicherheit nicht entscheiden lasse.«

Aus der Fülle des vorliegenden Materials war für mich die Beobachtung von Michaelis[5]) besonders interessant, daß »1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol« mit Diazobenzolsalzlösung glatt zu 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-amino-pyrazol,



kombiniert werden kann, weil dadurch der einwandfreie Beweis geliefert worden ist, daß ein am Ringkohlenstoffatom -4- der »Base« hängendes Wasserstoffatom unter bestimmten Umständen mit besonderer Leichtigkeit zu reagieren vermag.

Nun hat Bülow[6]) durch seine synthetischen Versuche zur Darstellung heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen bewiesen, daß *C*- oder *N*-amidierte, fünfgliedrige Heterokerne, in

[1]) v. Walther, Journ. f. prakt. Chem. [2] **55**, 137 [1897].

[2]) Michaelis und Gunkel, diese Berichte **34**, 723 [1901]; Michaelis und Hepner, diese Berichte **36**, 3271 [1903]; Michaelis, Ann. d. Chem. **339**, 115 [1905].

[3]) Stolz, diese Berichte **36**, 3279 [1903].

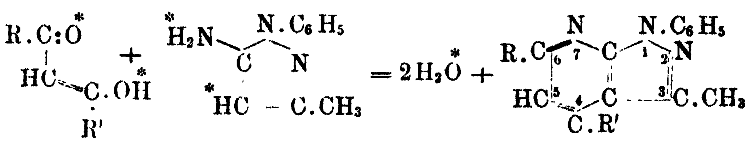
[4]) Ernst Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 1—49 [1909].

[5]) Michaelis, Ann. d. Chem. **339**, 134 [1905].

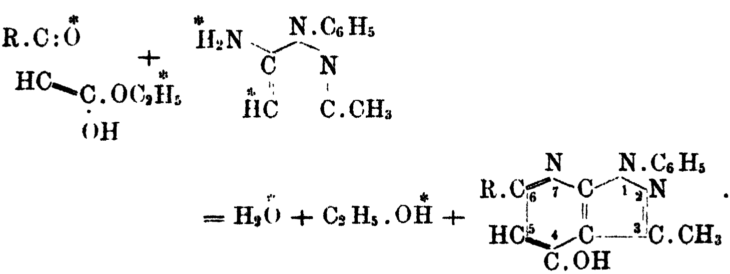
[6]) Bülow, diese Berichte **42**, 2208, 2594, 4429 und 4638 [1909]; Bülow und Haas, diese Berichte **43**, 375 und 1975 [1910].

denen, der basischen Gruppe benachbart, ein labiles Wasserstoffatom sitzt, sich mit 1.3-Diketonen oder 1.3-Ketocarbonsäureestern kondensieren lassen. Dabei mußte noch eine Bedingung erfüllt sein: hängt jene am Kohlenstoff, so muß diese mit Stickstoff verbunden sein oder umgekehrt.

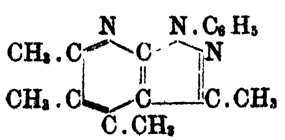
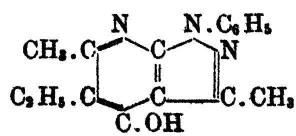
Da das 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol der letzteren Bedingung nicht entspricht, sondern beide, die reaktionsfähige Amidogruppe und auch das benachbarte, labile Wasserstoffatom an Ringkohlenstoffatome gekettet sind, so sollten — unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen — in diesem besonderen Falle homo-(*C.C*)-kondensierte, bisheterocyclische Doppelkernverbindungen entstehen im Sinne der folgenden allgemeinen Gleichungen:

I. 

und

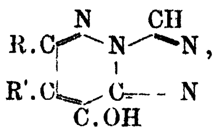
II. 

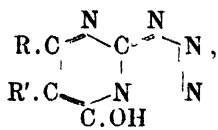
Wir haben ferner beobachtet, daß auch monomethylensubstituierte 1.3-Diketone und -Ketocarbonsäureester zu solchen Kondensationsreaktionen geeignet sind. In diesen Fällen entstehen Derivate des 1.2.7-Pyrazo-pyridins, in denen seine sämtlichen verfügbaren Wasserstoffatome durch aliphatische oder aromatische Reste ersetzt sind. Man erhält beispielsweise — unter Anwendung von Methyl-acetylaceton als variablen Komponenten — das 1-Phenyl-3.4.5.6-tetramethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin] (III) und mit Äthyl-acetessigester das 1-Phenyl-3.6-dimethyl-5-äthyl-4-hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridin] (IV):

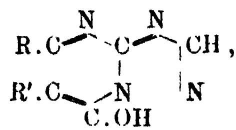
III. , IV. .

Verbindungen, welche den Formelbildern I und III entsprechen, sind schwache, einsäurige Basen. Sie lösen sich mit Leichtigkeit in konzentrierten Mineralsäuren auf; beim stärkeren Verdünnen dissoziieren indessen die gebildeten Salze unter Abscheidung der unveränderten Muttersubstanz. Sehr schön krystallisieren das Chloroplatinat und das Chloroaurat, die sich außerdem vor den anderen durch ihre Beständigkeit auszeichnen.

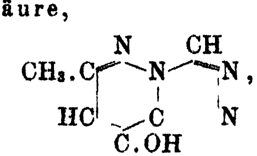
Die nach II und IV zusammengesetzten, hydroxylhaltigen Korper ähneln in ihrer Konstitution den früher von Bülow[1]) beschriebenen Heterohydroxylsäuren:







da in ihnen, wie in diesen, zwei heterocyclische Kerne, ein Fünfer- und ein Sechserring zweiatomig-»carbazinaphthalinoid«-kondensiert sind, da in beiden Gruppen das siebente cyclische Atom Stickstoff ist und da endlich in allen diesen Fällen die saure Hydroxylgruppe an Kohlenstoff -4- hängt. Somit konnte man wohl erwarten, daß die neuen 4-Hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridine] den »Heterohydroxylsäuren« in Bezug auf ihre sauren Eigenschaften an die Seite zu stellen sein würden. Das ist indessen nur in beschränktem Sinne der Fall; denn ihre acide Natur ist lange nicht so scharf ausgeprägt wie dort; alle bis jetzt untersuchten Heterohydroxylsäuren lassen sich ja äußerst scharf mit $^1/_{20}$-Normallaugen in Gegenwart von Phenolphthalein titrieren. Wir haben neuerdings zu ihrer noch genaueren Charakterisierung die Dissoziationskonstante der 6-Methyl-2.3-triazo-7.0''-pyridazin-4-hydroxylsäure,



bestimmt und K = 0.00162 gefunden. Ihre Stärke liegt demnach zwischen derjenigen der Essigsäure (K = 0.0018) und der Buttersäure (K = 0.0015) und stimmt fast völlig mit der Valeriansäure-Acidität (K = 0.00161) überein. Dieser Befund entspricht dem beschriebenen chemischen Verhalten: Triazo-pyridazin-hydroxylsäure

[1]) Bülow, diese Berichte **42**, 2594, 4485 [1909]; Bülow und Haas, diese Berichte **42**, 4642 [1909]; **43**, 379, 1975 [1910].

kann aus ihren wasserlöslichen Alkalisalzen gerade noch durch einen Essigsäure-Überschuß in Freiheit gesetzt werden.

Demgegenüber gelingt die Bestimmung der 4-Hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridine] durch Titration in alkoholischer Lösung nicht so einfach; denn schon nachdem erst etwa $^3/_4$ der theoretisch zu verwendenden Menge wäßriger $^1/_{20}$-Normallauge verbraucht worden ist, beginnt eine schwache Rosafärbung aufzutreten. Daraus folgt: Der chemische Charakter dieser Ordnung neuer Körper entspricht nicht dem der Heterohydroxylsäuren, sondern einem Übergangstyp zu den weit schwächeren »Phenolen«. Mit ihnen stimmen sie auch insofern überein, als ihre Salze bereits durch Einleiten von Kohlendioxyd unter Abscheidung der freien 4-Hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridine] zerlegt werden.

Die hetero-(*N.C*)-kondensierte Ordnung unterscheidet sich von der homo-(*C.C*)-kondensierten dadurch, daß das eine der zwei, die beiden Kerne »carbazinaphthalinoid«[1]) verbindenden Atome Stickstoff ist. Dadurch sind im kleineren, fünfgliedrigen unter allen Umständen drei, im größeren zwei Stickstoffe vorhanden, während bei der anderen Gruppe sich im kleineren nur zwei, und im größeren nur ein einziges befinden.

Die Häufung der Stickstoffatome in ringförmigen Verbindungen verstärkt also in erster Linie die Steigerung der sauren Eigenschaften der Muttersubstanz.

Bemerkenswert ist aber auch die amphotere Natur der 4-Oxy-pyrazopyridine, die dadurch zum Ausdruck kommt, daß sie mit konzentrierten Mineralsäuren leicht dissoziierende Salze zu bilden imstande sind. Abweichend verhalten sie sich gegen Platin- und Goldchlorwasserstoffsäure nur insofern, als sie mit ihnen beständige, schönst krystallisierende Additionsprodukte bilden.

Die ganze Summe der Kondensationsreaktionen ist endlich eine Kette von Beweisen dafür, daß das Walthersche »1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon« in saurer Lösung als 1-Phenyl-3-methyl-5-amido-pyrazol aufgefaßt werden muß.

Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3.4.6-trimethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin].

Man erhitzt die Lösung von 0.4 g Acetylaceton und 0.5 g 1-Phenyl-3-methyl-5-amido-pyrazol in 3 ccm Eisessig 5 Stunden lang zum Sieden, fügt dann 1 ccm heißes Wasser und etwas reine

---

[1]) Ich verwende diese Bezeichnung in Anlehnung an den diese Berichte **42**, 4432 [1909] von mir gebrauchten Ausdruck: »carbazidiphenyloid«.

Tierkohle hinzu, kocht das Ganze noch weitere 10 Minuten — immer unter Rückfluß — und filtriert es zum Schluß. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, den man nach $^1/_2$-tägigem Stehenlassen in der Kälte absaugt. Er wird aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisiert und völlig rein erhalten, wenn man die Operation noch zweimal wiederholt. Ausbeute 80 % der Theorie.

1-Phenyl-3.4.6-trimethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin] schmilzt bei 128° ohne sich zu zersetzen und löst sich, außer in dem genannten Mittel, leicht in Eisessig und Aceton, aus denen es beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser in krystallinischer Form wieder ausfällt. Es wird ferner aufgenommen von Äther, Essigester, Benzol, Toluol und Chloroform und in der Siedehitze, wennschon in geringeren Mengen, von Ligroin. Krystallisiert man das Pyrazopyridin aus einem Gemisch von letzterem und Benzol um, so erhält man es in großen, dicken, derben, weißen, prismatischen Nadeln.

0.1472 g Sbst.: 0.4099 g CO_2, 0.0847 g H_2O.

$C_{15}H_{15}N_3$. Ber. C 75.86, H 6.30.
Gef. » 76.01, » 6.43.

1-Phenyl-3.4.6-trimethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin] ist eine schwache Base, die sich in verdünnter Salzsäure löst und aus ihr durch Zusatz von Natriumacetat wieder abgeschieden werden kann.

Mit besonderer Leichtigkeit wird sie von kalter, konzentrierter Salpetersäure aufgenommen, Zusatz von Wasser scheidet sie nicht ab. Fügt man dann aber Silbernitrat hinzu, so fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, den man durch Kochen der Flüssigkeit in Lösung bringen kann. Aus dem Filtrat scheiden sich im Laufe einiger Stunden lange, ungefärbte Nadeln ab: ein Additionsprodukt von Triazol mit salpetersaurem Silber. Letzteres bleibt beim Verbrennen im Porzellantiegel zurück, während die Salpetersäure durch die umgekehrte Bülowsche Reaktion nachgewiesen werden kann: versetzt man eine konzentriert-schwefelsaure Lösung mit geringen Mengen der neuen Silberverbindung, so wird sie schnell bordeauxrot gefärbt.

Das platinchlorwasserstoffsaure Salz des 1-Phenyl-3.4.6-trimethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridins] gewinnt man, wenn man 0.1 g des letzteren in 2 ccm erwärmter, konzentrierter Salzsäure auflöst, 6 Tropfen einer 10-proz. Platinchloridlösung hinzufügt, zum Sieden erhitzt, 8 ccm Wasser hinzufügt und dann aufkocht. Dabei beginnt die Abscheidung des Platindoppelsalzes, das im Laufe mehrerer Tage sich so gut wie vollständig in klaren, braunen, derben, rhombischen Würfeln mit zwei abgeschnittenen Ecken ausscheidet. Beim Erhitzen wird es bei etwa 200° mißfarben, dann grau und ist bei 275° noch nicht geschmolzen.

0.09825 g Sbst. (nach dem Glühen): 0.02060 g Pt. — 0.03355 g Sbst. (nach dem Glühen): 0.00712 g Pt.

$(C_{15}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 21.18. Gef. Pt 20.97, 21.22.

Goldsalz der Base $C_{15}H_{15}N_3$. Fügt man 5 ccm einer siedenden 4-proz. Goldchloridlösung zu einer Auflösung von 0.1 g Base in 2 ccm konzentrierter Salzsäure, so fällt das Chloroaurat sofort aus. Um es wieder in Lösung zu bringen, muß man noch 42 ccm Säure und 20 ccm Wasser hinzugießen und das Gemisch längere Zeit kochen. Man filtriert die stark saure Flüssigkeit auf der Nutsche durch gehärtetes Papier. Aus dem Filtrat scheiden sich im Laufe einiger Tage zentimeterlange, glänzende, rein gelbe Nadeln ab. Das abgesaugte Präparat wurde nicht gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.17 g = 74 % der Theorie.

0.0783 g Sbst. (nach scharfem Glühen): 0.0259 g Au.

$C_{15}H_{15}N_3, HAuCl_4 + H_2O$. Ber. Au 33.115. Gef. Au 33.08.

1-Phenyl-3.4.5.6-tetramethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin].

1 g Base und 0.8 g Methyl-acetylaceton werden in 10 ccm Eisessig gelöst und 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann fügt man heißes Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung hinzu und kocht die dunkelbraune Lösung einige Zeit mit etwas Tierkohle. Aus dem Filtrat scheiden sich im Laufe eines Tages lange, farblose Nadeln ab. Ausbeute 0.7 g. Zur völligen Reinigung für die Analyse wurde die neue Verbindung noch zweimal aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 138—139°.

1-Phenyl-3.4.5.6-tetramethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin] löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform und Eisessig, schwieriger in siedendem Äther und Ligroin. Aus einem heißen Gemisch von Benzol und Ligroin 1 : 6 scheidet sich die gelöste Substanz beim langsamen Erkaltenlassen in glashellen, derben Krystallen aus.

0.0939 g Sbst.: 0.2629 g CO_2, 0.0563 g H_2O. — 0.1080 g Sbst.: 16.7 ccm N (25°, 730 mm).

$C_{16}H_{17}N_3$. Ber. C 76.45, H 6.76, N 16.8.
Gef. » 76.36, » 6.71, » 17.1.

1.4-Diphenyl-3.6-dimethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin].

Kocht man 1.2 g 1-Phenyl-3-methyl-5-amido-pyrazol und 1.1 g Benzoyl-aceton mit 8 ccm Eisessig 4 Stunden am Rückflußkühler, setzt zum Schluß etwas Tierkohle hinzu, filtriert und verdünnt die heiße Flüssigkeit mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln ab, die getrocknet bei ungefähr 135° schmelzen. Wird dieses Rohprodukt aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert, so scheiden sich zuerst, und zwar in überwiegender Menge, lange, feine, glänzende Nadeln, später an einzelnen Stellen zu Rosetten vereinigte, ganz feine, nicht glänzende Nädelchen aus. Die ersteren schmelzen nun bei 136°, die letzteren zwischen 156—160°.

Dies Gemenge wurde mit 0.6 g »Base« und 0.55 g Benzoylaceton in 4 ccm Eisessig nochmals 10 Stunden zum Sieden erhitzt, das Kondensationsprodukt wie oben abgeschieden, dann aus Weingeist und zum Schluß aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Die ausfallenden farblosen Nadeln sind nun frei von jenem Nebenprodukt, dessen eigentliche Bildungsbedingungen bis jetzt noch nicht eruiert worden sind. Vielleicht liegt in ihm das stellungsisomere 1.6-Diphenyl-3.4-dimethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin] vor.

1.4-Diphenyl-3.6-dimethyl-[1.2.7-pyrazo-pyridin] beginnt von 133° an zu sintern und schmilzt dann bei 136—137° ohne Zersetzung zu einem hellen, klaren Öl. Es löst sich leicht in kaltem Eisessig, in Aceton und Chloroform, läßt sich umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol und wird von siedendem Äther und Ligroin nur mäßig gut gelöst.

0.1073 g Sbst.: 0.3170 g CO_2, 0.0550 g H_2O.

$C_{20}H_{17}N_3$. Ber. C 80.27, H 5.68.
Gef. » 80.57, » 5.73.

Derivate des 4-Hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridins].

1-Phenyl-3.6-dimethyl-4-hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridin].

1.3 g »Base« und 1.8 g Acetessigester, in 5 ccm Eisessig gelöst, werden 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die rot gewordene Flüssigkeit wird durch Tierkohle entfärbt, filtriert und der Rückstand mit 2 ccm Eisessig nachgewaschen. Das Filtrat verdünnt man mit 10 ccm heißem Wasser. Das Kombinationsprodukt scheidet sich in der Kälte alsbald aus; es wird abgenutscht und mit gekühltem 40-proz. Sprit gewaschen. Ausbeute des im Vakuumexsiccator getrockneten Präparates 0.75 g. Aus den Mutterlaugen lassen sich noch etwa 0.2 g einer etwas unreineren Substanz gewinnen. Für die Analyse wurde die Hydroxyverbindung zunächst in verdünnter Sodalauge gelöst, durch Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt, getrocknet und zum Schluß aus Benzol-Ligroin-Gemisch umkrystallisiert. Ausbeute 1.5 g.

1-Phenyl-3.6-dimethyl-4-hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridin] löst sich sehr gut in kaltem Chloroform und in Eisessig, etwas weniger in Aceton, Alkohol, Benzol und Essigester, mäßig in Äther und nur spärlich in Ligroin, desgleichen in siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten so gut wie vollständig wieder in seideglänzenden Nadeln abscheidet. Von Natriumcarbonatlauge wird es gelöst, beim schwachen Ansäuern mit Salzsäure gefällt, desgleichen durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd.

0.1355 g Sbst.: 0.3480 g CO_2, 0.0674 g H_2O. — 0.1074 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 731 mm).

$C_{14}H_{13}ON_3$. Ber. C 70.28, H 5.44, N 17.57.
Gef. » 70.04, » 5.36, » 17.35.

Über die physiologische Wirkung des Präparates wird uns von den »Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning« Folgendes berichtet: »Wir haben drei Versuche an fiebernden Kaninchen angestellt. 0.3 per Os waren unwirksam, 0.4 und 0.5 brachten eine mittelstarke Entfieberung hervor. Ein Frosch, dem ca. 0.15 g in den Magen gebracht waren, zeigte eine gewisse narkotische Wirkung.«

Titration der Hydroxyl enthaltenden Verbindung $C_{14}H_{13}ON_3$ in alkoholischer Auflösung: 0.1234 g Sbst. verbrauchten 9.75 ccm einer Kalilauge, die in 1 ccm 0.00211 g K enthält. Indicator: Phenolphthalein.

$C_{14}H_{12}ON_3K$. Ber. K 14.1. Gef. K 14.31.

Dazu muß bemerkt werden, daß etwa die ersten 7 ccm Lauge glatt verbraucht wurden; dann färbte sich die Flüssigkeit langsam rötlich. Das Farbmaximum wurde bei scharfer Beobachtung mit 9.7 ccm Kalilauge erreicht. Dieser Verbrauch entsprach demnach wirklich der Theorie.

0.2 g 1-Phenyl-3.6-dimethyl-4-hydroxy-[1.2.7-pyrazopyridin], gelöst in 10 ccm 50-proz. Alkohol, wurden durch Zusatz der berechneten Menge Lauge in das Kaliumsalz verwandelt und die Flüssigkeit zu 25 ccm verdünnt. Je $1^1/_2$ ccm wurden dann in der Kälte hinzugegeben zu korrespondierenden Mengen wäßriger Lösungen von:

Silbernitrat; Durchscheinender Niederschlag, der durch Kochen dichter wird und zum Schluß in ein weißes, amorphes Pulver übergeht. — Quecksilberchlorid: Milchige Trübung; in der Siedehitze Ausscheidung krystallinischer Schuppen. — Bleinitrat: Schleimige, weiße Ausscheidung, die sich beim Kochen verdichtet. — Kupfersulfat: Zuerst grünlicher, dann hellblau und endlich beim Kochen fast weiß werdender Niederschlag: verfilzte, feine, gekrümmte Nadeln. — Cadmiumsulfat: Zuerst schleimige Abscheidung, die beim Erhitzen zuerst feinstkörnig amorph, nach 8 Tagen aber nadelig-krystallinisch geworden ist. — Kobaltnitrat: Der sofort entstehende amorphe Niederschlag wandelt sich im Laufe einer Woche zu büschelig geformten Kryställchen um. — Nickelnitrat: Grünlich angehauchte, fast weiße Fällung. — Eisenchlorid: Schwach bräunlich-weiße Abscheidung. — Manganchlorür: Weißer, langsam krystallinisch werdender Niederschlag. — Zinkchlorid: Amorphes Salz, das sich nach Tagen in radial geordnete Krystallnadeln umwandelt. — Bariumchlorid: Das Gemisch bleibt zunächst klar, nach 5 Minuten aber beginnt die Ausscheidung eines dichten Filzes feiner langer Nadeln. — Calciumchlorid: Sofort Trübung, dann Bildung zentrifugal geordneter Krystalle. — Magnesiumsulfat: Sofort Trübung. Verdünnt man dann die Reaktionsflüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser und erhitzt sie zum Sieden, so fallen kurze,

gleichförmige Nadeln aus, die, abfiltriert, gut gewaschen und auf dem Platinblech verbrannt, Magnesiumoxyd hinterlassen. — Alle durch doppelte Umsetzung gewonnenen Fällungen sind Metallsalze des 1-Phenyl-3.6-dimethyl-4-hydroxy-[1 2.7-benztriazols].

Goldchloriddoppelsalz: 0.1 g der amphoteren Base wurden in 5 ccm reiner, konzentrierter Salzsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und währenddessen tropfenweise, unter ständigem Umschwenken 4 ccm (anstatt 3.2 ccm) einer 4-proz. Goldchloridlösung hinzugegeben. Jeder einfallende Tropfen erzeugt milchige Trübung, die bald wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Chloroaurates in krystallinischer Form: derbe, gelbe, zum Teil in der Längsachse mit einander verwachsenen Stäbe. Es wurde unter Anwendung eines gehärteten Filters von der siedend heißen, salzsauren Mutterlauge durch Abnutschen getrennt, nicht gewaschen, sondern im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure neben Ätzkali getrocknet. Ausbeute 0.19 g.

0.1010 g Goldsalz hinterließen nach 1-stündigem Glühen im Porzellantiegel 0 03425 g Au.

$C_{14}H_{13}ON_3, HAuCl_4$. Ber. Au 34.05. Gef. Au 33.91.

Das Chloroaurat von $C_{14}H_{13}ON_3$ ist in Alkohol und Aceton ganz außerordentlich leicht löslich. Dampft man die Lösung ein, so hinterbleibt ein gelbes, zunächst nicht erstarrendes Öl, welches von konzentrierter Salzsäure leicht aufgenommen wird. Daraus wird es jedoch durch geeignete Verdünnung wieder in schönen Krystallen abgeschieden. Das Chloroaurat ist unlöslich in Chloroform und Äther; beide fällen es deshalb aus seinen konzentriert-alkoholisch-acetonischen Lösungen. Es löst sich in Eisessig, Salzsäure-Zusatz schlägt es wieder nieder.

Ein Salz der Überchlorsäure wurde nicht gewonnen; man erhält bei entsprechenden Versuchen $C_{14}H_{13}ON_3$ unverändert zurück.

Ein Chloroplatinat bildet sich, wenn man die salzsaure Lösung der amphoteren Base mit genügend Wasser verdünnt. Es scheidet sich dann im Laufe einiger Tage in haarförmigen Krystallrasen, zuweilen jedoch auch in derben, gelbbraunen Nadeln ab.

1-Phenyl-3.5.6-trimethyl-4-hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridin].

1 g 1-Phenyl-3-methyl-5-amidopyrazol werden, in 5 ccm Eisessig gelöst, 6 Stunden mit 1 g Methyl-acetessigester unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann verdünnt man die Säure mit 10 ccm heißem Wasser. Aus der langsam erkalteten Flüssigkeit scheiden sich 0.6 g des Kondensationsproduktes in krystallinischer Form aus. Es wurde zur Reinigung aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert: derbe, rhombische Platten, die bei 224—226° schmelzen.

Das tetrasubstituierte 4-Hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridin] löst sich leicht in kaltem Chloroform und in Eisessig, schwer in Äther und Ligroin und läßt sich aus siedendem Aceton, Alkohol, Benzol oder Essigester umkrystallisieren.

0.1120 g Sbst.: 0.2930 g CO_2, 0.0595 g H_2O.

$C_{15}H_{15}ON_3$. Ber. C 71.11, H 5.92.

Gef. » 71.35, » 5.94.

Titration vorstehender Hydroxylverbindung mittels Kalilauge (1 ccm = 0.00211 g K). Indicator: Phenolpthhalein.

0.1062 g Sbst., gelöst in 15 ccm Alkohol, verbrauchen 8.0 ccm KOH-Lauge.

$C_{15}H_{14}ON_3K$. Ber. K 13.44. Gef. K 13.82.

Zu bemerken ist, daß die ersten 6.5 ccm glatt verbraucht werden, dann tritt ein rosa Hauch auf. Die Intensität der Phenolphthalein-salz-Färbung nimmt ganz langsam zu und erreichte ihr Maximum, als 8 ccm zugeflossen waren. Von einem scharfen Umschlag ist hier also nicht die Rede. Trotzdem gelingt auch in diesem Falle, wie ersichtlich, bei genauer Beobachtung die titrimetrische Bestimmung.

Im allgemeinen verhält sich die wäßrig-alkoholische Lösung des Kaliumsalzes vorstehender Kombination wie diejenige des oben erwähnten Phenyl-dimethyl-4-hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridins] gegen wäßrige Metallsalzlösungen: es entstehen amorphe Niederschläge mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Bleinitrat, Kupfersulfat, Cadmiumsulfat, Kobalt- und Nickelnitrat, Eisen- und Zinkchlorid und Mangansulfat. Das Gemisch mit Bariumchlorid setzt erst nach tagelangem Stehenlassen Krystalle ab, während das mit Calciumchlorid allerdings zunächst auch klar bleibt, bald aber sternförmig aggregierte Blättchen ausscheidet. Leitet man Kohlendioxyd in die Alkalisalzlösung, so krystallisiert die amphotere Verbindung in langen, sehr feinen Fädchen aus.

Chloroaurat: Die derben Krystallblättchen des 1-Phenyl-3.5.6-trimethyl-4-hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridins] lösen sich in konzentrierter Salzsäure viel schwieriger, als die homologe Dimethylverbindung. Gibt man dann einen Überschuß von Goldchlorid hinzu und erhitzt die Säurelösung zum Sieden, so scheidet sich das schwer lösliche Chloroaurat in dicken, gelben, höckerigen Stäbchen aus. Es löst sich nur schwierig in siedender Salzsäure.

1-Phenyl-4-äthyl-3.6-dimethyl-4-hydroxy-[1.2.7-pyrazo-pyridin].

2 g »Base« und 2 g Äthyl-acetessigester wurden in 8 ccm Eisessig gelöst und 12 Stunden zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Auf Zusatz von 20 ccm Wasser fällt ein in der Kälte nur teilweise erstarrendes Öl aus. Von letzterem wird das Kondensationsprodukt durch Aufstreichen auf Ton gesäubert, der Rückstand mit wenig Methylalkohol gewaschen, getrocknet und zur Analyse aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch umkrystallisiert.

Das Präparat ist leicht löslich in kaltem Aceton, in Chloroform und Eisessig, wenig in Äther und Ligroin und läßt sich aus geeigneten Mengen Alkohol oder Benzol umkrystallisieren. Das Pyrazo-

pyridinderivat schmilzt bei 183—184°, beginnt aber schon von 181° an zu sintern.

0.1021 g Sbst.: 0.2705 g CO_2, 0.0558 g H_2O. — 0.1039 g Sbst.: 14.9 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{16}H_{17}ON_3$. Ber. C 71.9, H 6.3, N 15.73.
Gef. » 72.26, » 6.1, » 15.98.

Dissoziationskonstante K der 6-Methyl-2.3-triazo-7.0''-pyridazin-4-hydroxylsäure.

Da sich die »Hydroxylsäure« in Wasser schwer löst, so ließ sich bei einer Temperatur von 25° nur eine etwa $^1/_{200}$-*n*. Lösung herstellen. Wir begannen deshalb bei den Messungen mit der Verdünnung v = 256 und fanden die folgenden Werte:

Hydroxylsäure

v	w	$\varkappa$	μ	μ_∞	k
256	1964	0.0000948	24.3	376	0.00174
512	2888	0.0000658	32.7	—	0.00162
1024	4239	0.0000428	43.8		0.00150

(Essigsäure K = 0.00180, Propionsäure = 0.00134, Buttersäure = 0.00149, Valeriansäure = 0.00161.)

523. Karl W. Rosenmund: Über Oxy- und Dioxy-phenyl-alkylammoniumverbindungen und einige ω-Nitro-styrole.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

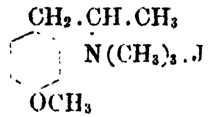
(Eingegangen am 21. November 1910.)

In Anbetracht des Interesses, welches die Halogenalkylate des Hordenins für den Pharmakologen haben, wurden weitere analoge Verbindungen dargestellt, worüber nachstehend berichtet wird.

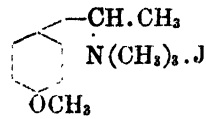
Die Methode ist die gleiche, wie sie in einer früheren Arbeit[1]) über denselben Gegenstand zur Verwendung kam: die Alkyläther der Basen werden erschöpfend methyliert und dann die Phenoläthergruppen mit Jodwasserstoffsäure verseift. Es sind in Folgendem nur Abkömmlinge des Phenyl-isopropyl-amins zur Untersuchung herangezogen worden, weil nach Erfahrungen mit ähnlichen Verbindungen von solchen besondere Wirkung zu erwarten war.

[1]) Rosenmund, diese Berichte 43, 306 [1910].

Auffallend vom chemischen Standpunkt dürfte es sein, daß diese Isopropylamin-Basen gegen die Behandlung mit Mineralsäuren indifferent sind, während das ganz ähnlich konstituierte *α-p*-Methoxy-phenyl-äthyl-trimethyl-ammoniumjodid dabei völlig zerstört wird[1]).



Phenyl-isopropyl-ammoniumverbindung beständig gegen Jodwasserstoff.



Phenyl-äthyl-ammoniumverbindung wird durch Jodwasserstoff zerstört.

Gleichzeitig wurden die Studien an substituierten Nitrostyrolen fortgesetzt[2]), von denen man unschwer zu den Phenyläthylaminbasen gelangen kann. Dabei konnten einige Angaben der Literatur berichtigt und das Herstellungsverfahren für Nitrostyrole vereinfacht werden.

Methylendioxy-*ω*-nitro-styrol und Homopiperonylamin.

Das Methylendioxy-*ω*-nitrostyrol ist zuerst von Bouveault und Wahl[3]) dargestellt und später von P. Medinger[4]) als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Homopiperonylverbindungen gewählt worden.

Letzterem gelang es hierbei nicht, das Piperonyl-acetaldoxim, das vom Methylendioxy-nitrostyrol aus zugänglich ist, zum Homopiperonylamin zu reduzieren.

Da sich jedoch nach neueren Beobachtungen[5]) die Synthese ähnlicher Amine aus ihren Oximen glatt vollzieht, so habe ich die diesbezüglichen Angaben Medingers nachgeprüft. Nach dem Ergebnis dieser Prüfung ist die Mitteilung Medingers dahin richtig zu stellen, daß sich auch die Reduktion des erwähnten Oxims ohne Schwierigkeiten durchführen läßt.

Die Darstellung des Methylen-dioxy-*ω*-nitrostyrols erfolgte nach dem Verfahren von Bouveault und Wahl, das jedoch noch wesentlich vereinfacht werden konnte.

Aus Piperonal und Nitromethan entsteht unter dem Einfluß von Alkali das Salz einer Pseudosäure:

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CHO + CH_3.NO_2 + KOH$$
$$= CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH(OH).CH:NOOK + H_2O,$$

---

[1]) loc. cit. [2]) Rosenmund, diese Berichte **42**, 4778 [1909].

[3]) Bull. soc. chim. [3] **29**, 523 [1903].

[4]) Monatsh. f. Chem. **27**, 244 [1906].

[5]) Rosenmund, diese Berichte **42**, 4778 [1909]; Mannich und Jacobsohn, diese Berichte **43**, 189 [1910].

aus welchem durch Säuren zum Teil der Nitroalkohol,

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH(OH).CH_2.NO_2,$$

zum Teil unter Wasserabspaltung das Nitrostyrol,

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3.CH:CH.NO_2,$$

entsteht.

Um die Ausbeute an letzterem zu erhöhen, habe ich nach dem Vorschlag von Bouveault und Wahl das Gemisch mit Eisessig und Zinkchlorid gekocht, wobei als Endprodukt im wesentlichen das Nitrostyrol gebildet wird.

Nach meinen Beobachtungen genügt jedoch ein Überschuß von Mineralsäure beim Ansäuern, damit sich fast ausschließlich das Nitrostyrol bildet, so daß sich der zweite Prozeß, die Behandlung mit Chlorzink, erübrigt.

10 g Piperonal werden mit der berechneten Menge Nitromethan in Alkohol gelöst und unter Kühlung nach und nach mit $1^1/_2$ Mol. Kalihydrat in Methylalkohol versetzt. Das Ganze gießt man in überschüssige 10-proz. Salzsäure, der man reichlich Eisstückchen zugegeben hat. Das Nitrostyrol fällt als voluminöser gelber Niederschlag, der abgesaugt und aus viel Alkohol krystallisiert wird.

Zur Überführung des Methylendioxy-nitrostyrols in das Oxim des Homopiperonyl-aldehyds wird die fein gepulverte Verbindung in kleinen Portionen in ein Gemisch von 70 Teilen Alkohol und 30 Teilen Eisessig eingetragen und zugleich so viel Zinkstaub zugefügt, bis nach kräftigem Durchschütteln die gelbe Farbe des Nitrostyrols verschwindet, d. h. die Reduktion vollständig ist.

Nach dem Verdünnen mit Wasser krystallisiert das Oxim aus.

Ausbeute aus 5 g Nitrostyrol 3.5 g Oxim vom Schmelzpunkt 119—120°.

Reduktion des Oxims zum Homopiperonylamin.

2 g Oxim werden in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit 70—80 g 3-proz. Natriumamalgam reduziert. Die Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser zur Entfernung nichtbasischer Anteile mit Äther ausgeschüttelt, dann alkalisch gemacht und das Amin ebenfalls mit Äther extrahiert. Das Pikrat der Base schmilzt bei 174°, das salzsaure Salz bei 208°.

0.1275 g Sbst.: 7.95 ccm N (21°, 751 mm). — 0.1058 g Sbst.: 0.0741 g AgCl.

$C_9H_{11}O_2N,HCl$. Ber. N 6.95, Cl 17.61.
Gef. » 7.14, » 17.32.

Es sei erwähnt, daß sich der Schmelzpunkt des Chlorhydrats der Base, wie er von mir beobachtet wurde, von dem von Medinger

angegebenen (197°) unterscheidet; worauf diese Differenz zurückzuführen ist, konnte nicht entschieden werden.

Dimethoxy-ω-nitro-styrol, $(CH_3O)_2C_6H_3.CH:CH.NO_2$.

Das Dimethoxy-nitrostyrol entsteht aus Veratrumaldehyd und Nitromethan. Die Darstellung des Veratrumaldehyds erfolgte nach der üblichen Methode aus Vanillin mittels Alkali und Methylsulfat, wie sie für die Verätherung von Phenolen mit bestem Erfolge angewendet wird.

Immerhin scheinen der erfolgreichen Durchführung der Reaktion Schwierigkeiten anzuhaften. Nur so erklären sich die wiederholt in der Literatur auftretenden Klagen über die Schwierigkeit, mittels dieser Methode zu reinem Veratrumaldehyd zu gelangen, und die verschiedenen Modifikationen, die zu vermeintlichen Verbesserungen führen sollen. Perkin und Robinson[1]) empfehlen die Verwendung eines großen Überschusses Dimethylsulfat, weil sie anders keine guten Ausbeuten erhalten konnten.

H. Decker und O. Koch[2]) wollen ihrerseits zu den besten Resultaten gelangt sein, wenn sie das Vanillin in der berechneten Menge Dimethylsulfat auflösen und in der Wärme allmählich Kaliumhydratlösung zufließen lassen.

Von einer Nachprüfung der ersterwähnten Methode (Perkin-Robinson) ist mir nichts bekannt, dagegen wurde ich verschiedentlich von privater Seite darauf aufmerksam gemacht, daß die Modifikation von Decker-Koch keine guten Resultate gäbe, und daß es wünschenswert sei, eine andere Vorschrift auszuarbeiten. Es stellte sich gleich beim ersten Versuch heraus, daß es überhaupt unnötig ist, die Vorschriften, wie sie für die Methylierung von Phenolen gegeben sind, für diesen Fall zu modifizieren, daß es sich dagegen empfiehlt, nach beendeter Reaktion den Veratrumaldehyd schnell zu isolieren.

20 g Vanillin werden in der berechneten Menge (1 Mol.) 10-proz. wäßriger Kalilauge gelöst und bei 65—70° mit 20 g Dimethylsulfat in kleinen Anteilen versetzt, wobei man durch kräftiges Schütteln die Reaktion beschleunigt.

Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit und reagiert nach dem Zusatz der Hauptmenge des Dimethylsulfats sauer, was sich durch einen Farbenumschlag von gelbbraun zu farblos zu erkennen gibt. Man fügt dann abwechselnd Alkali und den Rest des Dimethylsulfats hinzu. Die Flüssigkeit, die zum Schluß deutlich alkalisch sein muß, wird schnell gekühlt und sofort mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers hinterbleibt der Aldehyd als farbloses, beim Erkalten krystallisierendes Öl. Er ist sehr rein, seine Menge beträgt 19—20 g.

Zur Darstellung des Nitro-styrols werden 10 g Veratrumaldehyd und 4 g Nitromethan in alkoholischer Lösung mit 1.5 Mol. Kalihydrat in Alkohol vermischt und nach kurzer Zeit in überschüssige Salzsäure eingegossen, wobei sich das Nitrostyrol abscheidet. Ausbeute 8.5 g.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1907, 1079. [2]) Diese Berichte 40, 4794 [1907].

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Äther und krystallisiert aus seinen Lösungen in gelben Blättchen vom Schmp. 140°.

Analog dem Methylendioxy-nitrostyrol würden von dieser Verbindung das Oxim des Dimethoxy-phenyl-acetaldehyds und weiterhin das Dimethoxy- und Dioxy-phenyl-äthylamin zugänglieh sein. Da die letzteren Verbindungen jedoch bereits von C. Mannich und W. Jacobsohn[1]) beschrieben sind, wurde von der Weiterführung dieser Versuche abgesehen.

[p-Methoxyphenyl-isopropyl]-trimethyl-ammoniumjodid,

$$CH_3O.C_6H_4.CH_2.\underset{\displaystyle N(CH_3)_3J}{CH}.CH_3$$

1.8 g (1 Mol.) p-Methoxyphenyl-isopropylamin[2]) werden mit 5.5 g Jodmethyl (3 Mol.) und 1.2 g Kalihydrat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung zusammengegeben. Die Reaktion tritt unter lebhafter Erwärmung ein und ist nach einigen Stunden beendet. Die Lösung wird sodann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Salz der Ammoniumbase in langen weißen Nadeln aus. Die Verbindung schmilzt bei 215—216°, sie ist mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

[Oxyphenyl-isopropyl]-trimethyl-ammoniumjodid,

$$HO.C_6H_4.CH_2.\underset{\displaystyle N(CH_3)_3J}{CH}.CH_3$$

1 g des oben beschriebenen Jodmethylats wird mit 4 ccm starker entfärbter Jodwasserstoffsäure 15—20 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen krystallisiert die neue Verbindung in farblosen Nadeln, die nach einmaliger Reinigung bei 241—242° schmelzen.

[3.4-Dimethoxyphenyl-isopropyl]-trimethyl-ammoniumjodid,

$$(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2.\underset{\displaystyle N(CH_3)_3J}{CH}.CH_3$$

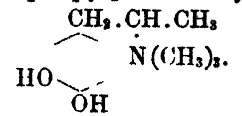
2 g salzsaures Dimethoxyphenyl-isopropylamin[3]) werden wie oben beschrieben erschöpfend methyliert.

Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingedunstet, wobei ein gelber Sirup hinterbleibt. Verreibt man diesen mit Aceton, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Gemisch von Kaliumjodid und Ammoniumsalz aus. Es wird in wenig heißem Wasser gelöst, beim Abkühlen fällt das jodwasserstoffsaure Salz der Base zunächst ölig aus, später krystallisiert es.

[1]) loc cit. [2]) loc. cit. [3]) loc. cit.

Die Verbindung schmilzt bei 187°, sie spaltet beim schnellen Erhitzen Trimethylamin ab, langsam erhitzt sublimiert sie. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

[3.4-Dioxyphenyl-isopropyl]-trimethyl-ammoniumjodid,



1.5 g der Dimethoxyverbindung werden mit 4 ccm entfärbter Jodwasserstoffsäure einige Zeit gekocht, und die farblose Lösung im Vakuum verdampft. Der Rückstand, ein schwach gefärbter Sirup, löst sich in siedendem Alkohol und krystallisiert in derben weißen Prismen. Schmp. 190°. Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid die Brenzcatechin-Reaktion.

524. Friedrich Heim: Selbstzersetzung des Phenyl-nitro-methans.

[Aus dem Chem. Laborat. der Landwirtsch. Akademie Bonn-Poppelsdorf.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

In dem kürzlich erschienenen Heft 14 dieser Berichte S. 2767 findet sich eine Mitteilung von Dimroth über die Selbstzersetzung des Phenyl-nitromethans. Ähnliche Beobachtungen machte ich bereits vor längerer Zeit. Während Dimroth beim Aufbewahren des Phenyl-nitromethans die Abscheidung von Dibenz-hydroxamsäure beobachtete, fand ich dieselbe Substanz und noch einige andere Körper bei mehreren heftigen Zersetzungen bei der Darstellung größerer Mengen Phenyl-nitromethans nach dem Verfahren von Wislicenus und Endres.

Diese Verfasser empfehlen[1]), das durch Wasserdampf-Destillation erhaltene Rohprodukt einer weiteren Reinigung nach Holleman durch Überführen in das Natriumsalz und dessen Zerlegen mit Mineralsäure zu unterwerfen und darauf im Vakuum zu destillieren. Diese zeitraubende und verlustbringende Reinigung über das Natriumsalz unterließ ich, da das Phenyl-nitromethan alsbald zu präparativen Zwecken dienen sollte. Ich destillierte also das erhaltene Rohprodukt direkt im luftverdünnten Raume.

---

[1]) Diese Berichte **35**, 1760 [1902].

Bei dieser Arbeitsweise verlief von drei Darstellungen nur eine normal. Bei der zweiten Darstellung trat schon auf dem Wasserbade, unmittelbar nach dem Abdestillieren des Äthers, mit dem das Phenylnitromethan aus der angesäuerten Reaktionsmasse gesammelt war, eine Abspaltung von braunen Stickoxyden und von Wasser ein. Die Zersetzung steigerte sich dann schnell und verlief schließlich mit großer Heftigkeit unter reichlicher Entwicklung gas- und dampfförmiger Substanzen von unangenehmem, an Benzaldehyd und Nitrile erinnerndem Geruch. Die zurückgebliebene Masse erstarrte vollständig zu Krystallen. Durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol (unter Zuhilfenahme von Blutkohle) wurden farblose Krystalle vom konstanten Schmp. 138—139° erhalten, denen der Analyse nach die Formel $C_{21}H_{17}ON$ zukommt.

0.1731 g Sbst.: 0.5345 g CO_2, 0.0907 g H_2O. — 0.1805 g Sbst.: 7.5 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{21}H_{17}ON$. Ber. C 84.28, H 5.68, N 4.68.
Gef. » 84.21, » 5.82, » 4.85.

Ein Körper dieser Zusammensetzung konnte aus Phenyl-nitromethan durch Abspaltung von Wasser und salpetriger Säure, wie es auch beobachtet wurde, entstanden sein:

$$3\,C_6H_5.CH_2.NO_2 = C_{21}H_{17}ON + H_2O + 2\,NO_2H.$$

Es ist wohl anzunehmen, daß die 21 Kohlenstoffatome sich auf drei (C_6H_5.C)-Gruppen (Reste des Phenyl-nitromethans) verteilen, und daß Stickstoff und Sauerstoff noch untereinander gebunden sind, so daß der Körper ein Triphenyl-dihydro-isoxazol sein konnte. Mit dieser Vermutung stimmen auch seine Eigenschaften überein: Der Körper enthält keine Oximido- und keine Nitrosogruppe, sowie keine aliphatische Kohlenstoffdoppelbindung. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und wird durch wenig Wasser wieder ausgefällt, in rauchender Salzsäure löst er sich nicht, beim Kochen damit bleibt er unverändert; methylalkoholisches Kali löst ihn nicht und wirkt nicht auf ihn ein.

Noch ein anderer, leichter in Alkohol löslicher, farbloser Körper vom Schmp. um 105° war trotz mehrmaliger Krystallisation nicht zu konstantem Schmelzpunkt zu bringen. Vermutlich liegt ein Gemisch von mehreren, durch Krystallisation nicht trennbaren Substanzen vor. Wegen dieser Eigenschaft und wegen zu geringer Menge mußte von seiner Analyse und Untersuchung abgesehen werden.

Bei der dritten Darstellung endlich verlief die Wasserdampf-Destillation normal.

Das Phenyl-nitromethan wurde als schwach gelbes Öl erhalten; gegen Ende ging langsam ein gelbes, (teilweise schon im Kühler) zu langen, gelben Nadeln erstarrendes Öl über (zu wenig zur Untersuchung).

Der Rückstand im Wasserdampfkolben erstarrte bald krystallinisch. Durch Waschen mit Äther wurden die Krystalle rein weiß. Sie gingen schwer in den Äther, und beim Einengen der Lösung trat bereits auf dem Wasserbad Krystallisation ein. Die Krystalle schmolzen bei 159° unter Zersetzung[1]). Beim Umkrystallisieren aus Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Substanz, die großartig ausgebildete Krystalle von schönem Lichtbrechungsvermögen bildet, ist nach ihren Eigenschaften und nach einem direkten Vergleich mit synthetischen Material Dibenz-hydroxamsäure.

0.1886 g Sbst.: 0.4822 g CO_2, 0.0801 g H_2O. — 0.1818 g Sbst.: 9.6 ccm N (20°, 751.5 mm).

$C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.
Gef. » 69.73, » 4.77, » 5.95.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen ließ sich noch sehr wenig eines in kleinen farblosen Nädelchen krystallisierenden Körpers vom Schmp. 208—209° isolieren.

Das mit Wasserdampf übergetriebene Phenyl-nitromethan (über 300 g) wurde nach dem Trocknen in drei Portionen im Vakuum destilliert. Die aus den beiden ersten Portionen erhaltenen 226 g waren anfangs gelb, färbten sich aber nach eintägigem Stehen am Licht dunkelbraun; die aus der dritten Portion erhaltenen 88 g wurden im Dunkeln aufbewahrt und zeigten in der gleichen Zeit fast keine Dunklerfärbung.

Von obigen dunkelbraun gewordenen 226 g wurden etwa zwei Drittel einer nochmaligen Destillation im Vakuum unterzogen. Diese verlief anfänglich glatt, etwa ein Viertel war normal und wieder von hellgelber Farbe überdestilliert, als sich im Kolben eine Entwicklung brauner Gase bemerkbar machte und auch aus dem schon übergegangenen Teil sich Gasblasen zu entwickeln begannen (unter Dunklerwerden der gelben Farbe). Die Destillation wurde unterbrochen, aber nach wenigen Augenblicken begann der im Fraktionierkolben verbliebene Rest sich lebhaft zu zersetzen, wobei fast der gesamte Inhalt des Kolbens übergeschleudert wurde. Wieder wurde starke Gas- und Dampfentwicklung von demselben unangenehmen Geruch[2]) wie bei der früheren Zersetzung beobachtet. Im Kolben war ein kleiner amorpher Rückstand geblieben.

---

[1]) Bei 156° Sintern und Gelbfärbung, bei 159° Schmelzen unter Bräunung und Gasentwicklung.

[2]) Die entweichenden Gase riefen eine mehrere Tage anhaltende Benommenheit des Kopfes hervor.

Aus der übergeschleuderten dunkelbraunen Flüssigkeit, deren Geruch an Benzaldehyd und Phenyl-nitromethan erinnerte, kamen nach längerem Stehen ca. 9 g Dibenz-hydroxamsäure.

Die Zersetzung dürfte wohl, wenigstens im ersten Fall, auf einen Gehalt des Phenyl-nitromethans an Benznitrolsäure zurückzuführen sein. Beim Verseifen des Phenyl-isonitro-acetonitril-natriums durch Kochen mit Alkalilauge spaltet sich ein kleiner Teil des entstandenen Phenyl-nitromethan-alkalis in Nitrit und Stilben[1]). Beim Ansäuern dieser nitrithaltigen Phenyl-nitromethan-Lösung ist also Gelegenheit zur Bildung von Benznitrolsäure gegeben. Diese äußerst zersetzliche Substanz gibt bei ihrem Zerfall neue Mengen Stickstofftrioxyd[2]), die weiteres Phenyl-nitromethan in Benznitrolsäure umwandeln werden.

525. W. Marckwald: Zur Kenntnis des Mesothoriums.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. November 1910.)

Im Jahre 1907 hat O. Hahn[3]) zunächst indirekt nachgewiesen, daß sich das Thorium im radioaktiven Atomzerfall in ein Metabolon umwandelt, dessen Halbierungskonstante etwa $5\frac{1}{2}$ Jahre beträgt, und das bei der technischen Gewinnung des Thoriums aus den Erzen im Fabrikationsprozeß von diesem getrennt wird. Er nannte es Mesothorium. Später hat Hahn diesen Stoff in den Fabrikationsrückständen aufgefunden. Er zeigte[4]), daß das Mesothorium nicht direkt in Radiothorium umgewandelt wird, sondern daß ein kurzlebiges Zwischenprodukt, Mesothorium II (Halbierungskonstante 6.2 Stunden) entsteht. Neuerdings ist es Hahn[5]) gelungen, diesen Stoff soweit zu konzentrieren, daß seine Wirkung diejenige reiner Radiumsalze, auf gleiches Gewicht bezogen, um das mehrfache übertrifft. Über die chemischen Eigenschaften des Mesothorium I und die Art seiner Auffindung und Gewinnung hat der Autor keinerlei Mitteilungen gemacht.

Vor kurzem wurde mir nun von einer chemischen Fabrik ein »Radiumpräparat« zur Untersuchung übergeben, dessen Radiumgehalt ich ermitteln sollte. Es bestand im wesentlichen aus Bariumchlorid.

---

[1]) Wislicenus und Endres, diese Berichte **36**, 1194 [1903].

[2]) Wieland und Semper, diese Berichte **39**, 2522 [1906].

[3]) Diese Berichte **40**, 1462, 3304 [1907].

[4]) Ztschr. f. physikal. Chem. **9**, 246 [1908].

[5]) Vortrag in der Sitzung der Deutsch. Chem. Ges. vom 11. Juli d. J.

Nach seiner γ-Strahlung hätte es einen Gehalt von mehr als 1% an Radiumchlorid enthalten müssen. Als aber das Emanationsvermögen untersucht wurde, zeigte sich, daß die entwickelte Radiumemanation nur einem Gehalt von etwa 0.2% Radium entsprach. Die nähere Untersuchung ergab, daß der größte Teil der γ-Strahlung (etwa 80%) von Mesothorium II herrührte. Wenn man nämlich die wäßrige Lösung des Salzes mit einer Spur Eisenchlorid versetzte und und die Lösung dann ammoniakalisch machte, so fiel mit dem Eisenhydroxyd das Mesothorium II aus. Von dem Niederschlag ging nun eine starke γ-Strahlung aus, während das durch Eindampfen der Lösung zurückgewonnene Bariumchlorid fast sein gesamtes γ-Strahlungsvermögen eingebüßt hatte. Während aber der Niederschlag mit einer Halbierungskonstante von etwas über 6 Stunden sein Strahlungsvermögen verlor, gewann das Salz schon innerhalb eines Tages den größten Teil seines Strahlungsvermögens zurück. Der ammoniakalische Niederschlag mußte auch das aus dem Mesothorium gebildete Radiothorium enthalten. In der Tat hinterblieb nach dem Abklingen des Mesothoriums II noch ein α-strahlender Rest, der Thoriumemanation lieferte.

Auf Anfrage bestätigte mir denn auch die Fabrik, daß ihr »Radiumpräparat« durch Verarbeitung von Rückständen Uran und Thorium enthaltender Erze gewonnen war.

Das Mesothorium ist dem Radium chemisch offenbar völlig ähnlich. Es ist mir bisher nicht gelungen, eine Reaktion aufzufinden, um es vom Barium und Radium zu trennen. Beim Umkrystallisieren des Chlorids reichert es sich mit dem Radium in den schwerer löslichen Krystallisationen an.

Diese völlige Ähnlichkeit der beiden radioaktiven Elemente ist sehr interessant. Es ist nämlich bisher noch nicht gelungen, die vier Elemente Thorium, Radiothorium, Ionium und Uran X durch chemische Reaktionen zu trennen. Es scheint nun, daß noch eine zweite Gruppe radioaktiver Elemente von unter einander gleichen chemischen Eigenschaften existiert, zu denen außer Radium und Mesothorium vielleicht noch andere Metabole gehören.

Durch die Kenntnis der chemischen Eigenschaften des Mesothoriums ist das Verfahren seiner Gewinnung aus den Rückständen der Thoriumfabrikation gegeben. Es wird demjenigen der Radiumgewinnung aus den Uranerzrückständen einfach nachzubilden sein. Freilich dürften die aus dem Monazit zu gewinnenden Mesothoriumpräparate wegen dessen Urangehalt stets auch einen Gehalt an Radium aufweisen, solange es nicht gelingt, diese beiden Stoffe zu trennen. Andererseits wird das aus uranreicheren Thoriumerzen, wie z. B. dem Thoriomit, stammende Radium stets Mesothorium enthalten.

Da Radium die etwa 300-fache Lebensdauer gegenüber dem Mesothorium hat, so ist es von größter Wichtigkeit, bei der Anschaffung von »Radiumpräparaten« die Möglichkeit eines Gehaltes an Mesothorium zu beachten. Wie in dem von mir untersuchten Falle im besten Glauben ein minderwertiges Präparat in den Handel gebracht werden sollte, so liegt auch die Gefahr einer absichtlichen Verfälschung nahe. Das einfachste Mittel zur Prufung eines Radiumpräparates auf einen etwaigen Mesothoriumgehalt durfte bis auf weiteres darin bestehen, daß man es kurze Zeit erhitzt, um die Emanation auszutreiben. Das Präparat muß dann nach Verlauf einiger Stunden sein γ-Strahlungsvermögen verloren haben, das es erst im Verlaufe von vielen Wochen wieder voll erreicht. Statt es zu erhitzen, kann man es natürlich auch in Wasser losen und die Losung wieder abdampfen. Bleibt nach dem Austreiben der Radiumemanation und dem innerhalb weniger Stunden erfolgenden Abklingen des Radiums C noch eine γ-Strahlung zurück, so ruhrt diese vom Mesothorium her. Das Verhältnis der γ-Strahlungen vor und nach der Behandlung gibt einen Maßstab für das Mischungsverhaltnis von Radium und Mesothorium.

526. Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt: Die elektrolytische Oxydation aromatischer Sulfide.

(Eingegangen am 15. November 1910.)

Die elektrolytische Oxydation organischer Stoffe ist in präparativer Richtung noch lange nicht so grundlich durchgearbeitet wie die elektrolytischen Reduktionsmethoden. Es erschien uns darum von Interesse, das Verhalten von solchen organischen Stoffen an der Anode zu untersuchen, in welchen mehr oder weniger widerstandsfähige Kohlenwasserstoffreste mit einem der Oxydation leicht zugänglichen Schwefelatom verknupft sind; wir wählten zunächst Benzylsulfid und Phenylsulfid als Ausgangsmaterial.

Beim Benzylsulfid ist es nun möglich, je nach den Bedingungen drei verschiedene Produkte durch die elektrolytische Oxydation zu erzielen. Unter allen Umständen wird eine Lösung von Benzylsulfid in Eisessig und eine Platinanode verwendet, und in allen drei Fällen ist ein Diaphragma entbehrlich, weil die Oxydationsprodukte an der Platinkathode nur in geringem Maße reduziert werden, ein für präparative Zwecke nicht zu unterschätzender Vorteil. Versetzt man die Eisessiglösung mit konzentrierter Salzsäure und elektrolysiert

in der **Kälte**, so erhält man in guter Stoff- und Stromausbeute **Benzyl-sulfoxyd**. Die Darstellung von Benzylsulfoxyd aus Benzylsulfid ist auch bei Verwendung chemischer Oxydationsmittel, z. B. kalter Salpetersäure, eine sehr glatte Reaktion, das elektrolytische Verfahren leistet also in diesem Falle nichts Neues, aber es ist in Anbetracht der einfachen Apparatur und der guten Ausbeute dem rein chemischen Verfahren ebenbürtig.

Man darf wohl annehmen, daß bei der Oxydation des Benzylsulfids zu Benzylsulfoxyd in salzsäurehaltigem Eisessig das an der Anode primär entwickelte Chlor zunächst **Benzylsulfid-dichlorid**, $(C_7H_7)_2SCl_2$, bildet[1]), das hydrolytisch in Benzylsulfoxyd und Salzsäure zerfällt. Dadurch würde sich die Verschiedenheit der Wirkung von Salzsäure und von Sauerstoffsäuren erklären: letztere veranlassen die Bildung von Produkten einer weitergehenden Oxydation und Spaltung der Molekel.

Läßt man die elektrolytische Oxydation in mit Salzsäure versetztem Eisessig in der **Wärme** verlaufen, so bekommt man als Hauptprodukt **Benzyl-disulfoxyd**, $C_7H_7.S_2O_2.C_7H_7$, vom Schmp. 108°[2]). Um seine Bildung zu verstehen, muß man annehmen, daß wie beim Arbeiten in der Kälte zunächst in normaler Reaktion Benzylsulfoxyd erzeugt wird. Fromm und Achert[3]) haben gezeigt, daß Benzylsulfoxyd schon beim Erhitzen für sich auf 210° in Schwefeldioxyd, Toluol, Benzyldisulfid und Benzaldehyd zerfällt nach der Bruttogleichung

$$5\,C_{14}H_{14}SO = 2\,C_{14}H_{14}S_2 + 3\,C_7H_8 + 3\,C_7H_6O + SO_2,$$

und Smythe[4]) erhielt bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Benzylsulfoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln eine komplizierte Reaktion, deren Produkte Benzaldehyd, Benzylchlorid, Benzyldisulfid, Benzylsulfid und Benzyldisulfoxyd waren: je nach der Wahl des Lösungsmittels wechselten die Verhältnisse der verschiedenen Stoffe, in Eisessig beispielsweise wurden 13.50% Benzaldehyd, 32.8% Benzylchlorid, 45.70% Benzyldisulfid, 1.50% Benzylsulfid und 6.50% Benzyldisulfoxyd erzeugt. Offenbar unterliegt das bei der elektrolytischen Oxydation in warmem salzsäurehaltigem Eisessig primär entstehende Benzylsulfoxyd unter dem Einfluß der Salzsäure sofort der Spaltung. Das Hauptprodukt derselben ist nach den Beobachtungen von Smythe unter diesen Bedingungen Benzyldisulfid; aber an der Anode entsteht

[1]) Vergl. E. Fromm und G. Raiziss, Ann. d. Chem. **374**, 90 [1910].
[2]) E. Fromm und José de Seixas Palma, diese Berichte **39**, 3316 [1906].
[3]) Diese Berichte **36**, 544 [1903].
[4]) Journ. Chem. Soc. **95**, 349; Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1650.

daraus Benzyldisulfoxyd, durch einfache Oxydation, von deren glattem Verlauf wir uns durch direkte Versuche mit Benzyldisulfid überzeugt haben, und so erklärt sich also die Bildung des Benzyldisulfoxyds durch die Aufeinanderfolge elektrolytischer Oxydation, chemischer Umlagerung und erneuter elektrolytischer Oxydation. Die Ausbeuten an Benzyldisulfoxyd sind zu groß, als daß sie etwa durch die Umlagerung des Benzylsulfoxyds allein entstanden sein könnten.

Eine andere Kombination elektrochemischer und chemischer Vorgänge findet statt bei der elektrolytischen Oxydation des Benzylsulfids in mit konzentrierter Schwefelsäure versetztem Eisessig: unter diesen Umständen wird als Hauptprodukt das bisher unbekannte Tribenzyl-sulfiniumsulfat, $(C_7H_7)_3S.SO_4H$, erhalten, dessen Ausbeute bei richtiger Wahl der Bedingungen ziemlich hoch gesteigert werden kann. Man weiß, daß Benzylsulfid durch energische Oxydationsmittel leicht gespalten wird, so mit Brom oder mit warmer Salpetersäure. Die Mischung Eisessig-Schwefelsäure erlaubt nun an der Platinanode eine energischere Oxydation als die Mischung Eisessig-Salzsäure, sei es durch die Ausbildung eines höheren Anodenpotentials, oder durch die intermediäre Bildung einer als Oxydationsüberträger wirkenden Persäure [1]); es ist uns allerdings nicht gelungen, die Bildung einer Persäure in erheblicher Menge direkt nachzuweisen. Infolge der heftigen Oxydation wird von Anfang an die Molekel des Benzylsulfids gespalten, etwa im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.S.CH_2.C_6H_5 + 2O + H_2O = C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_5.CH_2.SO_2H.$$

Der entstandene Benzylalkohol aber vereinigt sich bei Gegenwart von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure mit unangegriffenem Benzylsulfid zum Tribenzyl-sulfiniumsulfat,

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.S.CH_2.C_6H_5 \\ + C_6H_5.CH_2.OH + H_2SO_4 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!S\!\begin{matrix} CH_2.C_6H_5 \\ SO_4H \end{matrix} + H_2O,$$

eine Reaktion, welche sich in der Tat beim Zusammenbringen der genannten Komponenten mit unerwarteter Leichtigkeit durchführen läßt. Das Tribenzylsulfiniumsulfat steht in nächster Beziehung zu den von K. A. Hofmann und K. Ott [2]) beschriebenen Doppelsalzen des Tribenzyl-sulfiniumchlorids, läßt sich aus dem Mono-Tribenzyl-sulfiniumchlorid-Ferrichlorid durch einfache Umsetzung darstellen und gibt die charakteristische Fällung mit Kaliumferrocyanid. Zu seiner Bildung ist unangegriffenes Benzylsulfid notwendig, darum erhält man gute Ausbeuten nur bei Anwendung von reichlich doppelt so viel Benzylsulfid als der Oxydationsgleichung entspricht. Ferner ist her-

[1]) Vergl. O. Hinsberg, diese Berichte **43**, 289 [1910].
[2]) Diese Berichte **40**, 4930 [1907].

vorzuheben, daß jeder Stromüberschuß Dunkelfärbung und Harzbildung hervorruft.

Außer den drei geschilderten Methoden zur elektrolytischen Oxydation haben wir noch verschiedene andere Anordnungen versucht, unter Verwendung von Eisessig mit Zusatz von Bromwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, mit Zusatz von Oxydationsüberträgern wie Cersalzen, und unter Verwendung von Aceton mit Zusatz von Säuren, von neutralen Salzen und von Alkali. Aber keiner dieser Elektrolyte eignet sich ebensogut wie die obengenannten: bei der Verwendung von Phosphorsäure oder von Cersalzen beobachtet man die Bildung reichlicher Mengen von Benzaldehyd infolge der zu energischen Oxydationswirkung, die sofort eine Spaltung der Molekel herbeiführt.

Die Darstellung von Benzylsulfon aus Benzylsulfid direkt oder aus dem zuerst gebildeten Benzylsulfoxyd ist uns bis jetzt auf elektrochemischem Wege nicht gelungen.

Verwendet man aber Phenylsulfid, so läßt sich durch Elektrolyse in mit konzentrierter Salzsäure versetztem Eisessig bei genügender Stromdichte an der Platinanode und bei genugendem Stromuberschuß die Oxydation mit guter Stoffausbeute bis zum Diphenylsulfon durchfuhren. Sehr viel schwieriger ist dagegen in diesem Falle die elektrolytische Darstellung des Diphenyl-sulfoxyds, das bei geringer Stromdichte nie ohne Beimischung von unverändertem Sulfid oder von schon entstandenem Sulfon erhalten wird.

Benzyl-sulfoxyd.

15 g Benzylsulfid werden in 200 ccm Eisessig gelost und mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Als Anode dient ein zylindrisch gebogenes Platindrahtnetz von 50 qcm Oberfläche, als Kathode ein Platinblech von etwa 220 qcm Fläche, das die Wand des Elektrolysierbechers bedeckt. Während der Elektrolyse wird gerührt und die Temperatur durch Kühlung von außen stets unter 50°, am besten bei etwa 25°, gehalten. Bei einer Stromdichte von 0.08 Amp/qcm an der Anode werden 212 statt der berechneten 226 Amp.-Min. durchgeleitet. Nach beendeter Elektrolyse kann man entweder den Eisessig im Vakuum zum größten Teil abdestillieren oder die Lösung direkt mit sehr viel Wasser fällen; das letztere Verfahren gibt ein helleres Produkt. Die Ausbeute an dem aus Wasser umkrystallisierten Benzylsulfoxyd vom Schmp. 133° beläuft sich auf 14.95 g oder 92.7 % der theoretischen.

$C_{14}H_{14}OS$. Ber. C 72.99, H 6.13, S 13.93.
Gef » 73.14, » 6.79, » 14.08.

Stromüberschüsse sind zu vermeiden. So wurden beispielsweise 32.1 g Benzylsulfid in 180 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure mit 0.04 Amp./qcm an der Anode elektrolysiert, wobei der größte Teil des Sulfids sich erst nach und nach auflöste. Die Temperatur blieb auf 20°, und es wurden 595 statt 483 Amp.-Min. eingeleitet; die Ausbeute an umkrystallisiertem Benzylsulfoxyd belief sich nur auf 80% der theoretischen. Das Benzylsulfoxyd wird an der Anode zerstört, und bei Anwendung größerer Stromüberschüsse kann man leicht Benzaldehyd in der Lösung nachweisen. Bei der Oxydation von 10.7 g Benzylsulfid in Eisessig-Salzsäure unter Zusatz von etwas Cerocarbonat mit 443 statt 161 Amp.-Min. wurde nur wenig unreines Benzylsulfoxyd, dafür aber 6 g Benzyliden-phenylhydrazon erhalten. Ähnlich verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Phosphorsäure; auch ohne Stromüberschuß bildet sich sofort Benzaldehyd.

Elektrolytische Reduktion von Benzyl-sulfoxyd.

Um festzustellen, inwiefern die Möglichkeit einer elektrolytischen Reduktion des Benzylsulfoxyds die Anwendung eines Diaphragmas bei der Oxydation des Benzylsulfids verlangt, wurden 3 g Benzylsulfoxyd in doppeltnormaler alkoholischer Schwefelsäure in einer Tonzelle mit einer gleichzeitig als Rührer dienenden kolbenförmigen Bleikathode von 35 qcm Oberfläche mit 0.03 Amp./qcm unter Anwendung des Dreifachen der berechneten Strommenge reduziert. Von Anfang an beobachtet man an der Kathode Wasserstoffentwicklung, was eine geringe Reduktion erwarten ließ. In der Tat war das erhaltene Produkt noch zum größten Teil in siedendem Wasser löslich, also unverändertes Benzylsulfoxyd; zurück blieb etwas weniger als 1 g, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich durch seinen Schmp. 49° als Benzyl-sulfid erwies. An der Platinkathode ist die Reduktion noch unbedeutender, und deshalb gelingen die Oxydationsversuche ohne Tonzelle.

Benzyl-disulfoxyd aus Benzyl-sulfid.

10.7 g Benzylsulfid, gelöst in 180 ccm Eisessig und versetzt mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure, werden im Wasserbad bei 90—95° an einer Platindrahtnetz-Anode von 50 qcm Oberfläche mit 0.08 Amp./qcm oxydiert; als Kathode dient ein großes Platinblech. Da die Salzsäure sich unter diesen Umständen verflüchtigt, muß man zeitweise wieder etwas davon zugeben; auch hilft ein Zusatz von Kaliumchlorid, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten dauernd auf genügender Höhe zu halten. Man arbeitet mit einem kleinen Stromüberschuß, etwa 200 statt der für ein Sauerstoffatom berechneten 161 Amp.-Min. und bekommt nach Beendigung der Elektrolyse beim Abkühlen eine direkte Ausscheidung von 1.1 g, nach dem Abdestillieren des Eisessigs eine weitere von

2.5 g feiner, schwach gelblicher Nädelchen, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig schließlich bei 108° schmelzen.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$. Ber. C 60.38, H 5.07, S 23.05.
Gef. » 60.56, » 5.28, » 23.03.

Wir haben nachgewiesen, daß bei dieser Reaktion aus Benzylsulfid zunächst Benzyl-sulfoxyd entsteht, indem man, von fertigem Benzylsulfoxyd ausgehend, ebenfalls bei der elektrolytischen Oxydation Benzyldisulfoxyd erhält. 10.7 g Benzylsulfoxyd werden in 180 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und bei 90—95° im obigen Apparat mit 95 Amp.-Min. oxydiert; dabei entstehen direkt 3.65 g Benzyldisulfoxyd.

Ferner haben wir beobachtet, daß zur Bildung von Benzyldisulfoxyd die Gegenwart von Salzsäure notwendig ist, daß aber schon sehr wenig Salzsäure genügt. Das bei der Darstellung aus Benzylchlorid und Kaliumsulfid erhaltene rohe Benzylsulfid ist gewöhnlich durch etwas Kaliumchlorid verunreinigt; wird es davon nicht durch sorgfältiges Waschen befreit, so bekommt man auch bei Anwendung von Eisessig-Schwefelsäure in der Wärme immer Benzyldisulfoxyd.

Benzyl-disulfoxyd aus Benzyl-disulfid.

6.1 g Benzyldisulfid werden in 300 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und bei etwa 35° (bei tieferen Temperaturen krystallisiert das Disulfid aus) im üblichen Apparat bei einer Stromdichte von 0.04 Amp./qcm an der Anode mit 160 Amp.-Min. oxydiert. Ein Teil des Produktes krystallisiert direkt aus, der Rest erst nach dem Abdestillieren des Eisessigs, und zwar wurden im ganzen 6.4 g Benzyldisulfoxyd oder eine Ausbeute von 92% erhalten. Stromüberschuß veranlaßt Spaltung der Molekel, man bekommt dann Benzaldehyd.

Tribenzyl-sulfiniumsulfat.

1. Durch elektrolytische Oxydation von Benzyl-sulfid.

32.1 g Benzylsulfid werden in 450 ccm Eisessig gelöst, mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, und mit einer Stromdichte von 0.02 Amp./qcm an der Anode oxydiert. Die Temperatur wird durch gute äußere Kühlung und durch einen mechanischen Rührer im Elektrolyten auf 18° gehalten; der Apparat ist vollkommen derselbe wie bei den bisher beschriebenen Versuchen. Nach beendeter Elektrolyse wird der Eisessig im Vakuum im Wasserbad vollständig abdestilliert[1])

[1]) Man kann auch den Elektrolyten direkt mit viel Wasser fällen, ohne den Eisessig abzudestillieren, aber die Ausbeute ist naturgemäß wegen der Löslichkeit des Tribenzylsulfiniumsulfats in verdünnter Essigsäure geringer.

und der beim Zusatz von etwas Wasser zu einer Krystallmasse erstarrende Rückstand abgesaugt; er enthält natürlich das überschüssige Benzylsulfid und wird davon durch Extraktion mit Äther befreit. Die in Äther unlöslichen weißen Krystalle des Tribenzyl-sulfiniumsulfats werden aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert. So erhielten wir beispielsweise bei Anwendung von 278.7 Amp.-Min. 15.8 g umkrystallisiertes Tribenzyl-sulfiniumsulfat, während sich nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_7.S.C_7H_7 + H_2SO_4 + 2\,O = (C_7H_7)_3S.SO_4H + C_7H_7.SO_2H$$

17.4 g berechnen; die Ausbeute betrug also 90.8 %. Für eine glatte Durchführung der Reaktion ist aber ein großer Überschuß an Benzylsulfid notwendig: die angewandten 278.7 Amp.-Min. konnten 9.27 g Benzylsulfid zu Benzylalkohol und Benzylsulfinsäure oxydieren, und der Benzylalkohol trat seinerseits mit weiteren 9.27 g Benzylsulfid zum Tribenzyl-sulfiniumsulfat zusammen, so daß noch 13 g Benzylsulfid im Überschuß waren. Unterläßt man diese Vorsicht, so wird das Produkt dunkler, und bei Stromüberschuß entsteht Benzaldehyd, der aus dem abdestillierten Eisessig durch fraktionierte Destillation leicht abgeschieden werden kann.

Das Tribenzyl-sulfiniumsulfat krystallisiert aus etwa 2 % Schwefelsäure haltendem heißem Wasser in farblosen, würfelähnlichen Kryställchen, die zwischen 170° und 175° (je nach der Raschheit des Erhitzens) unter Zersetzung schmelzen. Das Salz krystallisiert auch gut aus Alkohol und ist in Eisessig leicht löslich.

$(C_7H_7)_3S.SO_4H$.	Ber. C 62.64,	H 5.51,	S (gesamt) 15.94,		SO_4 23.88.
	Gef. » 62.42,	» 5.90,	» 16.09,	15.71,	» 23.57.

Umfassende Versuche zur Ermittlung der günstigsten Bedingungen lassen erkennen, daß die oben genannte Stromdichte die besten Resultate gibt. Eine Änderung der Konzentration der Schwefelsäure ist ebenfalls nicht zu empfehlen, insofern zwar innerhalb weiter Grenzen von rauchender bis zu 25-prozentiger wäßriger Schwefelsäure herunter die Reaktion eintritt, die besten Ausbeuten aber mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden.

Das Tribenzyl-sulfiniumsulfat wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt: aus 5 g des Salzes wurden bei siebenstündiger Destillation mit Wasserdampf 2.66 g statt 2.7 g Benzylsulfid erhalten, nach dessen Entfernung aus dem wäßrigen Destillat noch mit Äther Benzylalkohol ausgezogen und durch die Verharzung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen wurde. Kocht man das Tribenzyl-sulfiniumsulfat mit verdünnter Salzsäure, so tritt die Zersetzung rascher ein, und man erhält Benzylchlorid neben Benzylsulfid.

2. Aus Benzyl-sulfid und Benzylalkohol.

Mischt man eine Lösung von 10.7 g Benzylsulfid in 150 ccm Eisessig und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 5.4 g Benzylalkohol und läßt das Ganze zwei Stunden lang bei 70° stehen, so erhält man nach dem Abdestillieren des Eisessigs beim Aufarbeiten nach der beim elektrolytischen Versuch geschilderten Methode 15.92 g statt 20.1 g umkrystallisiertes Salz, somit eine Ausbeute von 79.2 %. Die Wirkung höherer Temperatur ist bei diesem rein chemischen Verfahren günstig, während beim elektrochemischen in der Kälte gearbeitet werden muß.

3. Aus Mono-Tribenzyl-sulfiniumchlorid-Ferrichlorid.

Durch Auflösen von Mono-Tribenzyl-sulfiniumchlorid-Ferrichlorid in wenig Wasser und Fällen mit Ammoniak erhält man eine eisenfreie Lösung, die beim Vermischen mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung auf Zusatz überschüssiger Schwefelsäure augenblicklich das eben beschriebene Tribenzyl-sulfiniumsulfat vom Schmp. 170—175° in reichlicher Menge ausfallen läßt.

Diphenyl-sulfon.

4.65 g Phenyl-sulfid, gelöst in 200 ccm Eisessig und 50 ccm konzentrierter Salzsäure, werden mit 0.1 Amp./qcm bei 20—30° an der Platindrahtnetz-Anode des bisher benutzten Apparates oxydiert. Nach beendeter Elektrolyse wird im Vakuum abdestilliert; der Rückstand erstarrt und gibt beim Umkrystallisieren aus Alkohol reines Phenylsulfon vom Schmp. 123°.

$C_{12}H_{10}O_2S$. Ber. S 14.70. Gef. S 14.69.

Die Ausbeute betrug bei einem Versuch mit 274 statt der für die Zufuhr von zwei Sauerstoffatomen berechneten 161 Amp.-Min. 5.1 g umkrystallisiertes Sulfon oder also 93.5 % der theoretischen Menge. Ein mäßiger Stromüberschuß ist notwendig, höhere Temperatur wirkt ungünstig.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, Nov. 1910.

527. O. Miller: Über mercerisierte Cellulose.

(Eingegangen am 29. Oktober 1910.)

Die ersten in der Literatur verzeichneten Beobachtungen über das Verhalten der Cellulose gegen Natronlauge rühren bekanntlich von John Mercer[1]) her (1844).

Indem er gelegentlich eines wissenschaftlichen Versuchs starke alkalische Laugen durch Baumwollgewebe filtrierte, machte er die Beobachtung, daß das Gewebe durch diese Behandlung erheblich einschrumpft, wobei die einzelnen Fasern kurzer, aber dicker werden, während zugleich das spezifische Gewicht der Lauge abnimmt Wurde das mit starker Natronlauge (24 %) imprägnierte Gewebe nach einigen Stunden mit Wasser und Säuren alkalifrei gewaschen, so resultierte eine modifizierte Baumwollcellulose· sie erwies sich als schwerer und dichter und zeigte großere Anziehungskraft fur Farbstoffe als gewohnliche Baumwolle Mercer vermutete, daß die Cellulose bei der Behandlung mit dem Atznatron (Mercerisation) eine Verbindung $C_{12}H_{20}O_{10}, Na_2O$ bilde, die durch Wasser in »gewässerte Cellulose«, $C_{12}H_{20}O_{10}, H_2O$, verwandelt wurde.

Die Auffassung der mercerisierten Baumwolle als Hydrat-Cellulose hat sich bis vor kurzem aufrecht erhalten; von den Vertretern dieser Ansicht seien hier nur Clayton Beadle[2]), C. F. Cross und E. J. Bevan[3]), W. Vieweg[4]) und Carl G. Schwalbe[5]) genannt. — Mit dieser Auffassung stimmen aber die älteren Beobachtungen von Gladstone nicht überein; denn Gladstone fand, daß die Baumwolle, obgleich sie nach dem Auswaschen des Alkalis die erlittene Zusammenziehung beibehält, sonst unverändert erscheint; sie hat dieselbe Zusammensetzung wie gewohnliche Baumwolle und bildet, ganz wie diese, Schießbaumwolle[6]).

Das Zutreffen dieser Ansicht von Gladstone, soweit sie die gleiche Zusammensetzung der gewohnlichen und mercerisierten Baumwolle betrifft, kann nun mit der größten Schärfe bestätigt werden, sowohl durch quantitativ geführte Mercerisationsversuche, wie auch durch die Analysen der in Rede stehenden Cellulosen.

[1]) Jahresb. f. Chem. **1851**, 747; Paul Gardner, Die Mercerisation der Baumwolle.

[2]) Dinglers Polyt. Journ. **294**, 210 [1899].

[3]) Revue générale d. Mat. color. **2**, 433 [1898].

[4]) Diese Berichte **40**, 3876 [1907]

[5]) Zeitschr. f. angew. Chem. **1907**, 2166; **1908**, 1323.

[6]) Jahresb. f. Chem. **1852**, 823. Das Original (Chem. Soc. Qu. J. V. 17) war mir nicht zugänglich.

Versuche. Proben gebleichter Baumwolle[1]) wurden 6 Stunden im Wasserbade (gegen 95°) getrocknet und dann über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz belassen. Die so getrockneten und gewogenen Proben wurden dann mit starker Natronlauge bei 10° mercerisiert (l. c.), ausgewaschen, an der Luft getrocknet und dann gleichfalls im Wasserbade und über Schwefelsäure, wie oben gesagt, auf Gewichtskonstanz gebracht.

Konzentration der Natronlauge %	Gewicht der Probe vor der Mercerisation g	Gewicht der Probe nach der Mercerisation g	Differenz
22.4	17.416	17.340	— 0.076 (=0.44 %)
30.5	19.042	18.903	— 0.139 (=0.70 %)

Eine Zunahme des Gewichts der Cellulose bei der Mercerisation läßt sich also nicht nachweisen.

In einer zweiten Versuchsreihe trocknete man eine eben bei 10° mercerisierte und ausgewaschene Probe bei Zimmertemperatur bis zum konstanten Gewicht und bestimmte darauf den Gehalt an Wasser in der Probe — und zwar einmal bei Zimmertemperatur (22—25°) über Chlorcalcium und dann über Schwefelsäure, ein anderes Mal, wie oben, im Wasserbade und über Schwefelsäure. Die so erhaltenen parallelen Zahlenwerte für das Wasser fallen fast absolut zusammen.

	bei 95°	bei 22—25°
Cellulose	18.875	18.880
Wasser	1.902	1.897
	20.777	20.777

Nach diesen Versuchen wird das Auftreten von Hydraten der Cellulose bei der Mercerisation sehr unwahrscheinlich; ganz gewiß fehlen Hydrate, welche bei den Temperaturen von 22—95° beständig wären.

Zu der Analyse wurde ein nach Angaben (l. c.) gebleichtes Baumwollgewebe verwandt, von welchem ein Teil mit 30-prozentiger Natronlauge bei 10° mercerisiert war. Die Proben wurden vor dem Verbrennen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 4 Tage getrocknet und darauf im Sauerstoffstrome verbrannt[2]).

Cellulose, gewöhnliche: 0.2073 g: 0.3402 g CO_2, 0.1258 g H_2O, Asche 0.0007 g. — Cellulose, mercerisierte: 0.2140 g: 0.3473 g CO_2, 0.1241 g H_2O,

[1]) Diese Berichte **40**, 4904 [1907]; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **37**, 361 [1905].

[2]) Für die Ausführung dieser Analysen spreche ich Hrn. M. Tschilikin auch hier meinen besten Dank aus.

Asche 0.0002 g. Daraus berechnen sich für die aschenfreien Verbindungen folgende prozentische Zusammensetzungen:

	Cellulose, gewöhnliche	Cellulose, mercerisierte
C	44.91	44.87
H	6.81	6.57

Die mercerisierte und gewöhnliche Cellulose haben somit, in Übereinstimmung mit Gladstone, gleiche Zusammensetzung.

Aber die Ansicht Gladstones über die Identität der mercerisierten und der natürlichen Cellulose läßt sich nicht aufrecht erhalten, und gerade bei der Bildung der Schießbaumwolle, welche nach Gladstone für diese Identität sprechen soll, sind von H. Wichelhaus und W. Vieweg[1]) Beobachtungen gemacht worden, welche dieser Auffassung widersprechen. Nach diesen Gelehrten enthalten die Nitrate aus mercerisierter Cellulose bedeutend mehr in Alkohol-Äther lösliche Produkte als die unter gleichen Bedingungen hergestellten und gleichen Stickstoffgehalt zeigenden Nitrate aus natürlicher Cellulose. Ebenfalls recht scharfe Unterscheide ergaben sich bei der Bildung von Benzoesäureestern, indem die mercerisierte Cellulose bedeutend größere Mengen Benzoesäure aufnahm als die natürliche. Alles dieses führt die Autoren zu der Annahme, »daß die Veränderung, welche die Cellulose durch Behandlung mit Natron und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur ist.«

Einen nicht zu übersehenden Unterschied bietet weiter die Fähigkeit der mercerisierten Cellulose, größere Mengen Feuchtigkeit zu adsorbieren als gewöhnliche Cellulose und diese hartnäckiger zurückzuhalten als letztere (was Veranlassung gegeben hat zur Annahme von Hydratbildung bei der Mercerisation). Parallel ausgeführte Versuche ergaben bei der Temperatur 21.5—22.5° und bei gleichbleibender Feuchtigkeit der Luft folgende Gewichtszunahme (H_2O) in g für 100 g Cellulose

gewöhnliche Cellulose 7.12,
mercerisierte Cellulose 10.00.

Die in Rede stehenden Cellulose-Arten unterscheiden sich also auch durch die Oberflächenspannungen, indem sie verschiedene Mengen Feuchtigkeit aufnehmen.

Wenn Wichelhaus und Vieweg aus ihren Versuchen mit Recht geschlossen haben, daß die Veränderung, welche die Cellulose durch Behandlung mit Natron und nachheriges Auswaschen erfährt, chemischer Natur sei, so folgt aus der oben nachgewiesenen Unveränderlichkeit des Gewichtes und der Zusammensetzung der Cellulose bei

[1]) Diese Berichte **40**, 441 [1907].

der Mercerisation ohne weiteres (von Polymerie abgesehen) auch die isomere Natur dieser Umwandlung. Nach dieser Auffassung läge der Mercerisation die Bildung einer festen Lösung[1]) zugrunde, welche begleitet wird von einer teilweisen (in Abhängigkeit von der Natron-Konzentration stehenden) Umwandlung der Cellulose in eines ihrer Isomeren.

Versuche über das Verhalten der mercerisierten Cellulose gegen substantive Farbstoffe. Celluloseproben von verschiedenen Mercerisationsgraden[2]) und eine Probe gewöhnlicher Cellulose wurden gleichzeitig in wäßrigen Lösungen von Geranin G und Chrysophenin (1:1000) bis zur Sättigung (36 Stunden) bei 25° ausgefärbt[3]), darauf mit destilliertem Wasser 2-mal ausgewaschen, zwischen Fließpapier abgedrückt und an der Luft getrocknet. Zwecks Vergleichs der Färbungen wurden Farbenskalen ausgearbeitet, wobei die Färbung der nicht mercerisierten Probe = 1 angenommen war. Diese wurden dargestellt, indem man einerseits eine Auflösung von Fuchsin in saurem Tragantschleim mit einer gleichen Auflösung von Auramin in dem Verhältnisse mischte, daß ein auf Baumwollgewebe aufgedruckter Streifen dieser Mischung nach dem Trocknen gerade die Konzentration und die Nuance der Färbung 1 für Geranin zeigte, während andererseits für die Chrysamin-Färbungen eine passend verdünnte Auraminlösung mit einer geringen Menge der obigen Fuchsinlösung angefärbt wurde, bis die gleichfalls auf Baumwollgewebe aufgedruckte und getrocknete Probe der Farbenmischung die Färbung 1 für Chrysophenin aufwies. Durch entsprechendes Anwachsenlassen der Farbstoffmengen wurden dann für beide Fälle (wie auch für die Rosanilin-Färbungen, s. u.) die Färbungen 2, 3, 4 dargestellt und durch Coupieren letzterer die 0.25-Teilungen der Grade. Auf größere Genauigkeit kann diese Methode der Intensitätsbestimmungen leider keinen Anspruch machen.

Rosanilinbase und Cellulose. Reine Cellulose wird durch eine ätherische Lösung von Rosanilinbase gefärbt[4]). Die Anfärbung beginnt sehr langsam und erreicht in der ersten halben Stunde ein

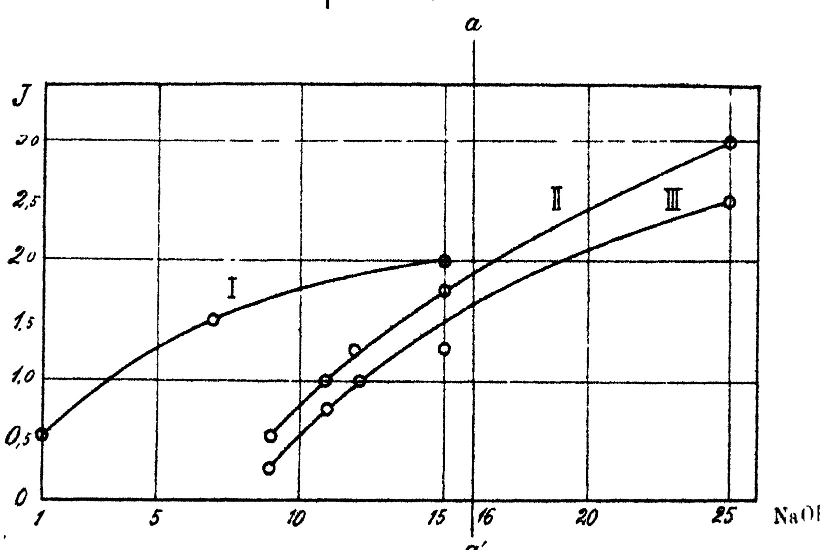
[1]) Diese Berichte **41**, 4297 [1908]. [2]) Diese Berichte **40**, 4904 [1907].

[3]) Auf 100 qcm Oberfläche 50 ccm Farblösung.

[4]) Rosanilinbase-Lösung. 150 g kaltgesättigte wäßrige Lösung von chlorwasserstoffsaurem Rosanilin werden mit 30 g Natronlauge von 25% und 150 g Äther solange geschüttelt, bis die anfänglich rötliche Ätherschicht Bronzefarbe angenommen hat (Aminoform). Die ätherische Lösung der Base wird abgehoben und über schwacher Natronlauge für den Gebrauch aufbewahrt. Die Lösung enthält gegen 0.14% Trockensubstanz. Beim Färben wurden auf 12 qcm Oberfläche 25 ccm obiger ätherischer Lösung genommen. Die farblose Base (Carbinolform?) färbt in ätherischer Lösung gleichfalls die Cellulose.

schwaches Rosa, wächst dann mit der Zeit, um nach 48 Stdn. (bei 25°) ihr Maximum — ein dunkles Rosa bis Rot — zu erreichen. Äther entzieht der gefärbten Probe einen Teil der Base, eine farblose Lösung bildend. Die Versuche wurden gleichfalls mit mercerisierter Cellulose ausgeführt, und die Resultate derselben sind mit denen für Geranin und Chrysophenin in der folgenden Tabelle unter A zusammengestellt[1]).

Mercerisationsgrade, ausgedrückt in Natronhydrat-Prozenten	A. Färbungen mit		
	Rosanilinbase	Geranin G	Chrysophenin
0	1.0	1.0	1.0
1	1.5	1.0	1.0
3	—	1.0	1.0
7	2.5	1.0	1.0
9	—	1.5	1.25
11	—	2.0	1.75
12	—	2.25	2.0
15	3 0	2.75	2.25
25	—	4.0	3.50



I bezeichnet Rosanilinbase, II bezeichnet Geranin G,
III bezeichnet Chrysophenin.

[1]) Die ätherische Lösung der Rosanilinbase kann, wie die vorläufigen Versuche gezeigt haben, zum Nachweis von organischen Hydroxylverbindungen dienen. Gefärbt werden von der Lösung Alkohole und Kohlehydrate, ungefärbt bleiben Aceton, Äthyläther, die Äthylester der isomeren Nitro-*o*-phthalsäuren und andere hydroxylfreie Säureester.

Um die Eigentümlichkeiten der Färbe-Kurven und ihre Beziehung zu den Mercerisationsgraden schärfer hervortreten zu lassen, habe ich die Ergebnisse dieser Untersuchung in vorstehender Zeichnung graphisch wiedergegeben. Hierbei wurden statt der Werte A (die summare Färbung) die Werte I (Intensitätszunahme)

$$I = A - 1$$

zum Aufbau der Kurven verwandt. Voraussichtlich rechnet man dann mit Größen, die nur von der Mercerisation abhängig sind.

Die Tabelle zeigt:

1. Durch substantive Farbstoffe können die Mercerisationsgrade nachgewiesen werden.

2. Die Farbstoffe verschiedener chemischer Gruppen nehmen nicht gleiche Stellungen in dem Systeme ein; während die freie Base die kleinen Mercerisationsgrade (1—9) noch scharf anzeigt, beginnt die Intensitätszunahme für eine andere Körpergruppe der Farbstoffe — die sogenannten substantiven Farbstoffe — erst gegen 9 % Natronlauge und steigt von da allmählich einem Maximum entgegen, welches über 25 % Natronlauge zu liegen kommt.

3. Bei a—a', wo das molekulare Verhältnis des Natronhydrats zur Cellulose gleich 1 : 1 gefunden wird[1]), macht die Kurve nicht Halt, sondern steigt ungestört weiter an (II).

Moskau. Drei-Berge-Manufaktur, 12./25. Oktober 1910.

528. J. Houben und Hans Doescher: Hydropinen-carbonsäurealdehyd und Hydropinen-carbonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. November 1910.)

Schon vor längerer Zeit haben wir Versuche begonnen, das Chloratom im Bornylchlorid, Pinenchlorhydrat, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat unter Anwendung möglichst gelinde einwirkender Mittel durch verschiedene Reste zu ersetzen, um auf diese Weise eine Charakterisierung der einzelnen Chloride zu erzielen.

Zunächst versuchten wir den Ersatz des Chlors im Pinenchlorhydrat durch Carboxyl mit Hilfe der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Hydropinen-magnesiumchlorid. Die so gewonnene Hydropinencarbonsäure zeigte indessen sehr geringe Krystallisationsfähigkeit, während zur Darstellung von Derivaten der Säure, z. B. des Anhydrids,

[1]) W. Vieweg, diese Berichte **40**, 3876 [1907].

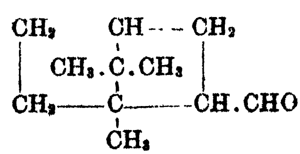
Amids, Anilids usw., wieder Anwendung höherer Temperatur nötig war, die wir zur Vermeidung von Umlagerungen nach Möglichkeit ausschließen wollten.

Aussichtsreicher schien der Versuch, als es uns gelang, das Halogen durch die Aldehydgruppe CHO bei einer den Siedepunkt des Äthers kaum übersteigenden Temperatur zu substituieren. Denn die große Reaktivität des Hydropinen-carbonsäurealdehyds erlaubte uns, bei gewöhnlicher Temperatur eine Anzahl seiner Abkömmlinge darzustellen. Besonders interessierte uns auch die Säure, die aus dem Hydropinen-carbonsäurealdehyd durch Oxydation zu gewinnen ist. Um hierbei jede Umlagerung möglichst auszuschließen, oxydierten wir den Aldehyd, indem wir ihn eine Zeitlang der Luft aussetzten. Die gewonnene Säure ließ sich weit besser krystallisieren als die direkt aus Pinenchlorhydrat dargestellte und zeigte einen um 16° höheren Schmelzpunkt. Es hat überhaupt nach unseren inzwischen fortgeschrittenen Untersuchungen auch des Isobornylchlorids und Camphenchlorhydrats den Anschein, als bestehe die Hydropinencarbonsäure aus einem Gemisch von zwei Isomeren. Da wir aber das Pinenchlorhydrat für einheitlich ansehen, müßte seine partielle Umlagerung in Betracht gezogen werden, die eventuell vielleicht schon bei der Bildung der Magnesiumverbindung eintreten könnte. Denn da sich infolge der die Grignardsche begleitenden Frankland-Würtzschen Reaktion eine bestimmte Menge wasserfreies Magnesiumchlorid bildet, sind trotz der Abwesenheit von Wasser die Bedingungen zu einer Umlagerung durchaus nicht so völlig vermieden, wie gewöhnlich bei dieser Reaktion angenommen zu werden scheint.

Um uns weitere Aufschlüsse über die Hydropinencarbonsäure zu verschaffen, haben wir sie noch auf einem dritten Wege gewonnen, nämlich durch Verseifung analysenreinen Äthylesters, wie wir ihn aus Hydropinen-magnesiumchlorid und Kohlensäure durch nachfolgende Veresterung erhielten. Hier aber trat wieder der merkwürdige Umstand ein, daß wir in keiner Weise reine Säure aus dem Ester gewinnen konnten, obschon dieser selbst nach vielfachen Fraktionierungen sich durchaus einheitlich verhielt und scharfe Analysenwerte gab.

Experimentelles.

Über den

Hydropinen-carbonsäurealdehyd, ,

haben wir bereits einige Angaben gemacht und sein Oxim und Semi-

carbazon beschrieben[1]). Es ist uns jetzt gelungen, auch den Aldehyd selbst analysenrein zu gewinnen. Die Darstellungsmethode haben wir etwas verbessert:

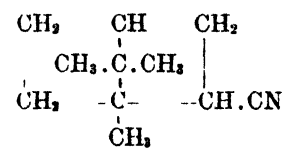
100 g Pinenchlorhydrat werden mit 13 g Magnesiumspänen und 100 g Äther in der bekannt gegebenen Weise[2] zur Reaktion gebracht und mit 25 g *N*-Methylformanilid nur 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Zersetzung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schüttelt man vier Mal mit Äther aus und scheidet aus der ätherischen Lösung durch Stehenlassen mit Natriumbisulfitlösung den Aldehyd ab. Man gewinnt 58—60 g der Bisulfitverbindung des Aldehyds in weißen, fettartig glänzenden Blättchen.

Zur Darstellung des freien Aldehyds wurde ein Teil der Bisulfitverbindung durch Kochen mit Wasser zersetzt, die abgeschiedene weiße Masse auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure in Wasserstoff-Atmosphäre getrocknet. Dann wurde der Aldehyd zwischen zwei Uhrglasern sublimiert und das Sublimat unter Verwerfung des zuerst übergegangenen Anteils sofort analysiert.

0.0970 g Sbst.: 0.2818 g CO_2, 0.0956 g H_2O. — 0.1141 g Sbst.: 0.3320 g CO_2, 0.1093 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.46, H 10.92.
Gef. » 79.23, 79.36, » 11.03, 10.72.

Bei vorsichtiger Sublimation erhält man weiße Nadeln, anderenfalls eine amorphe weiße Masse. Der Schmelzpunkt wurde zu 131° gefunden (Thermometer in der schmelzenden Masse).

Hydropinen-carbonsäurenitril,  .

4 g Hydropinen-carbonsäure-aldoxim[3]) werden mit 15 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die erkaltete Lösung zur Entfernung der Essigsäure mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und ausgeäthert. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten des Äthers einen gelblichen Krystallbrei, der aus 60-prozentigem Weingeist krystallisiert. So erhielt man 2.9 g des Cyanids statt der berechneten 3.5 g in kleinen Nadeln vom Schmp. 163°.

0.1331 g Sbst.: 0.3939 g CO_2, 0.1240 g H_2O. — 0.1464 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 771 mm).

---

[1]) J. Houben und Hans Doescher, diese Berichte **40**, 4576 [1907].

[2]) J. Houben, diese Berichte **38**, 3799 [1905]; **39**, 1701 [1906]. — J. Houben und H. Doescher, diese Berichte **39**, 3503 [1906].

[3]) J. Houben und H. Doescher, diese Berichte **40**, 4579 [1907].

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.87, H 10.52, N 8.60.
Gef. » 80.71, » 10.42, » 8.72.

Das Cyanid ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Unter vermindertem Druck erhitzt, sublimiert es. 50-prozentige Essigsäure kann neben verdünntem Alkohol als Krystallisationsmittel dienen.

β-Naphtho-cinchoninsäure aus Hydropinen-carbonsäurealdehyd,

$$C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} N:C.C_{10}H_{17} \\ C:CH \\ COOH \end{matrix} .$$

Das Doebnersche Verfahren[1]) zur Charakterisierung von Aldehyden läßt sich auch auf den Hydropinen-carbonsäurealdehyd anwenden.

4 g der Bisulfitverbindung wurden durch Kochen mit Wasser zersetzt, der ausgeschiedene Aldehyd mit Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. Dann wurde die für 2 g berechnete Menge Brenztraubensäure, 0.6 g, und eine alkoholische Lösung von 1.1 g β-Naphthylamin zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich rotbraun und scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur geringe Mengen eines körnigen Niederschlags aus. Sie wird 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Die β-Naphthocinchoninsäure fällt als weißer, voluminöser Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, ein trocknes festes Pulver von 1 g Gewicht und vom Schmp. 294° vorstellt.

0.1666 g Sbst.: 0.3419 g CO_2, 0.0730 g H_2O. — 0.1237 g Sbst.: 4.1 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{24}H_{25}NO_2$. Ber. C 80.17, H 7.01, N 3.91.
Gef. » 79.97, » 7.00, » 3.79.

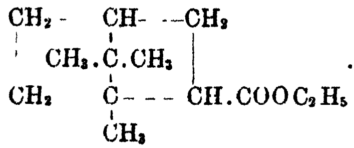
Oxydation des Hydropinen-carbonsäurealdehyds an der Luft.

Die Empfindlichkeit des Aldehyds gegenüber dem Sauerstoff der Luft wurde ausgenutzt, um ihn in die Säure zu verwandeln, indem man ihn mehrere Tage der Luft aussetzte und die Masse dann mit verdünnter Sodalösung extrahierte. Die gebildete Hydropinencarbonsäure wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt, ausgewaschen und aus ca. 60-prozentigem Weingeist krystallisiert. Man erhielt so farblose Nädelchen, die von 72° ab sinterten, bei 82—87° schmolzen. Nach wiederholter Krystalllisation schmolz die Säure, von 80° an schwach sinternd, bei 88—90°, konstant, aber immer noch nicht scharf. Zum Vergleich wurde Hydropinen-carbonsäure anderer Darstellungsart herangezogen. Für diese Säure, dargestellt aus Hydropinen-magnesium-

[1]) Diese Berichte 27, 352, 2020 [1894].

chlorid und Kohlensäure, ist von Houben[1]) der Schmp. 72—74° angegeben worden. Zelinsky[2]) gibt für eine Camphancarbonsäure aus Bornyljodid den Schmp. 69—71° an.

Hydropinen-carbonsäure-äthylester,



15 g reiner Hydropinencarbonsäure aus Hydropinen-magnesiumchlorid und Kohlensäure wurden in 50 g absolutem Weingeist gelöst, mit trocknem Chlorwasserstoff bei Eiskälte gesättigt und im verschlossenen Rundkolben einige Tage stehen gelassen, dann der Alkohol zum größten Teil verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei wurden 14 g Ester vom Sdp. 117—124° bei 13 mm Druck gewonnen. Derselbe mußte aber noch mehrmals fraktioniert werden, ehe er bei der Analyse stimmende Zahlen gab. Der Siedepunkt des analysenreinen Präparats lag unter 12.5 mm Druck bei 116—117°.

0.2008 g Sbst.: 0.5471 g CO_2, 0.1888 g H_2O.

$C_{13}H_{22}O_2$. Ber. C 74.23, H 10.55.
Gef. » 74.31, » 10.52.

Der Ester ist ein recht angenehm riechendes Öl vom spez. Gewicht 0.976.

Es wurde auch der Versuch gemacht, diesen Ester direkt aus dem Hydropinen-magnesiumchlorid mittels Chlorkohlensäureäthylester zu erhalten. Nachdem gezeigt worden ist, daß sich die Alkylmagnesiumhaloide mit Chlorkohlensäureester direkt in Carbonsäureester verwandeln lassen[3]), schien auch hier dieser Weg geeignet. Daher wurden 300 g Pinenchlorhydrat mit 52 g Magnesium und 300 ccm Äther zur Reaktion gebracht und unter Rühren mittels einer Turbine allmählich mit 135 g Chlorkohlensäureäthylester (berechnet 188 g) versetzt. Nachdem die Reaktion beendet zu sein schien und auch bei weiterem Zusatz von Chlorkohlensäureester keine Erwärmung mehr eintrat, wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt, angesäuert und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung wurden 52 g Hydrodicamphen und 90 g eines bei 15 mm Druck zwischen 100° und 155° übergehenden, angenehm riehenden Öles gewonnen. Vielfache Fraktionierungen führten aber nicht zu einem völlig analysenreinen Ester. Doch erwies sich die Methode als genügend, um schnell größere Mengen annähernd reinen Esters zu gewinnen. Die reinste Fraktion, die erhalten wurde, sott unter 16 mm Druck bei 124° und gab folgende Werte:

[1]) Diese Berichte 38, 3799 [1905]. [2]) Diese Berichte 35, 4418 [1902].
[3]) J. Houben, diese Berichte 36, 3087 [1903].

0.1006 g Sbst.: 0.2716 g CO_2, 0.0914 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 10.55.

Gef. » 73.68, » 10.16.

Sie wog 18 g.

Regenerierung der Hydropinen-carbonsäure durch Verseifung des Esters.

Um festzustellen, ob bei der Verseifung des Hydropinen-carbonsäureesters eine Säure von anderen Eigenschaften entstehe, als bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds, wurde analysenreiner Ester, wie er durch Veresterung der Säure aus Hydropinen-magnesiumchlorid und Kohlensäure gewonnen worden war, durch fünfstündiges Kochen mit 20-prozentiger, methylalkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol im Dampfstrom verjagt, die alkalische, wäßrige Lösung nach dem Erkalten noch ausgeäthert und die in der Flüssigkeit gelöst bleibende Äthermenge wieder mit Wasserdampf vertrieben. Nach dem Erkalten und Filtrieren wurde mit Salzsäure die Hydropinen-carbonsäure gefällt, abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sie schmolz bei 82°, gab aber merkwürdigerweise bei der Analyse durchaus keine stimmenden Werte, obschon die Säure mit dem niedrigeren Schmelzpunkt von 72—74° stimmende Analysen ergeben hatte (und zwar Präparate verschiedener Darstellung).

Daher wurde nun versucht, die Säure auf dem Wege über das Anhydrid zu reinigen.

Hydropinen-carbonsäure-anhydrid, $(C_{10}H_{17}.CO)_2O$.

Die Verbindung hat Houben[1]) bereits darzustellen versucht. Er erhielt indessen keine analysenreine Verbindung. Der Grund dafür liegt wohl in dem Umstande, daß die Bedingungen, unter denen das Anhydrid entsteht, damals noch nicht erkannt wurden. Läßt man nämlich kochendes Acetylchlorid eine Stunde auf die Säure einwirken, so bildet sich nicht direkt das oben formulierte Anhydrid, vielmehr zunächst ein gemischtes Anhydrid der Hydropinencarbon- und der Essigsäure:

$$C_{10}H_{17}.COOH + Cl.CO.CH_3 = HCl + C_{10}H_{17}.CO.O.CO.CH_3.$$

Um zum Hydropinencarbonsäureanhydrid zu gelangen, muß man das überschüssige Acetylchlorid abdestillieren und unter gewöhnlichem Druck auf ca. 200° erhitzen. Es beginnt dann plötzlich Essigsäureanhydrid überzugehen, das sich in folgender Weise bildet:

$$2C_{10}H_{17}.CO.O.CO.CH_3 = (C_{10}H_{17}.CO)_2O + (CH_3\,CO)_2O.$$

---

[1]) Diese Berichte **38**, 3800 [1905].

Erst wenn alles Essigsäureanhydrid übergetrieben ist und die rückständige Masse beim Abkühlen völlig erstarrt, destilliert man unter vermindertem Druck. So wurden aus 10 g Säure (aus Pinenchlorhydrat und Kohlensäure dargestellt) 8.5 g Anhydrid statt der berechneten 9.01 g gewonnen.

Das Anhydrid ist in den meisten organischen Solvenzien löslich. Aus Alkohol erhielt man es in kleinen Nadeln vom Schmp. 210°.

0.1471 g Sbst.: 0.4125 g CO_2, 0.1277 g H_2O.

$C_{22}H_{34}O_3$. Ber. C 76.24, H 9.89.

Gef. » 76.48, » 9.72.

Regenerierung der Hydropinen-carbonsäure aus dem Anhydrid.

3.2 g des Anhydrids haben wir mit 60 ccm 5-prozentiger Kalilauge 5 Stunden gekocht, dann die Lösung filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt, die fest ausfallende Säure abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und in absolutem Äther gelöst, um die Substanz von anorganischen Beimengungen zu befreien. Die trübe ätherische Lösung wurde durch Filtrieren geklärt und zur Trockne gedampft, der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Säure ging unter 13 mm Druck bei 153° über. Der Schmelzpunkt lag bei 78°. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte sie in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Ihr Natriumsalz gab mit Eisenchlorid einen braunen, mit Kupfersulfat einen blauen, in heißem Wasser etwas löslichen Niederschlag. Wie die Analyse zeigte, stimmte die Zusammensetzung der so dargestellten Säure scharf auf die Formel der Hydropinencarbonsäure.

0.1264 g Sbst.: 0.3356 g CO_2, 0.1131 g H_2O.

$C_{11}H_{18}O_2$. Ber. C 72.47, H 9.95.

Gef. » 72.41, » 10.01.

Wie an einer 10-prozentigen, alkoholischen Lösung festgestellt wurde, war die Säure, wie zu erwarten, optisch-inaktiv.

Hydropinen-carbonsäure-amid, $C_{10}H_{17}.CO.NH_2$.

8 g Hydropinen-carbonsäureanhydrid werden in 150—200 ccm trocknem Chloroform gelöst und in die Lösung gut getrocknetes Ammoniak geleitet. Nach kurzer Zeit scheidet sich hydropinencarbonsaures Ammonium als dicker, weißer Krystallbrei ab, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. In dem Filtrat gelöst, befindet sich das Amid der Hydropinencarbonsäure. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen und von Ammoniak befreit, dann getrocknet und eingedunstet. Es hinterbleibt ein ca. 3 g wiegender, fester Rückstand, der aus Ligroin umkrystallisiert wird. Nach mehrmaligem Krystallisieren

erhält man das Amid in kleinen Prismen, die in Alkohol, Äther und Aceton löslich sind und bei 138—139° schmelzen.

0.1475 g Sbst.: 0.3932 g CO_2, 0.1387 g H_2O. — 0.1564 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 758 mm.)

$C_{10}H_{19}ON$. Ber. C 72.85, H 10.57, N 7.75.
Gef. » 72.70, » 10.52, » 7.61.

Hydropinen-carbonsäure-anilid, $C_{10}H_{17}.CO.NH.C_6H_5$.

7 g Hydropinen-carbonsäureanhydrid werden in 20 g Anilin eingetragen. Die Lösung wird kurze Zeit im gelindem Sieden erhalten, abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Man äthert aus und entzieht der ätherischen Lösung, die Hydropinencarbonsäure und ihr Anilid enthält, die erstere mit verdünnter Sodalösung. Abgedunstet hinterläßt der Äther 5.9 g Rohanilid, das aus viel Petroläther umkrystallisiert und hierbei als seidenartig glänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 151° erhalten wird.

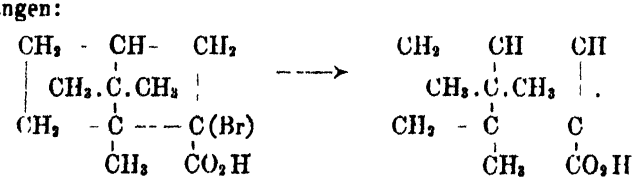
0.1180 g Sbst.: 0.3435 g CO_2, 0.0940 g H_2O. — 0.1232 g Sbst.: 5.9 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{17}H_{23}ON$. Ber. C 79.31, H 9.01, N 5.45.
Gef. » 79.39, » 8.91, » 5.60.

Das Anilid löst sich leicht in Alkohol und Benzol, in Petroläther aber ziemlich schwer.

Wir setzen diese Untersuchungen weiter fort und hoffen, demnächst einiges über den Hydrocamphen-carbonsäure-aldehyd, den wir aus Camphenchlorhydrat gewannen, mitteilen zu können. Auch aus dem Isobornylchlorid sind inzwischen einige Verbindungen dargestellt worden. Ehe wir indessen bestimmte Schlußfolgerungen ziehen, soll das experimentelle Material möglichst vervollständigt werden.

Es ist weiter beabsichtigt, die Hydropinencarbonsäure in eine α-bromierte bezw. α-chlorierte Säure zu verwandeln und aus diesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zu einer ungesättigten Säure zu gelangen:



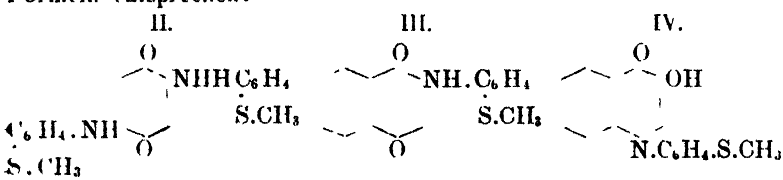
Eine derartige ungesättigte Säure sollte sich leicht oxydativ abbauen lassen und dadurch einen Einblick in die Konstitution der Stammsubstanz ermöglichen.

629. Th. Zincke und P. Jörg: Über 1.4-Amino-thiophenol. II.

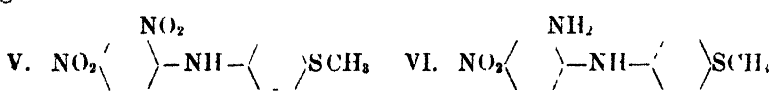
[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 17. November 1910.)

Unsere weiteren Versuche[1]) beziehen sich auf das 1.4-Amino-phenyl-methyl-sulfid: I. $NH_2—C_6H_4—S.CH_3$, welches wir nach verschiedenen Richtungen hin untersucht haben. Es hat sich dabei eine große Übereinstimmung des Sulfids mit dem Anilin ergeben; bei vielen Reaktionen macht sich das Vorhandensein der SCH_3-Gruppe kaum bemerkbar. So reagiert das Aminosulfid (I.) mit Chinonen unter Bildung von Verbindungen, die sich von den korrespondierenden Anilinderivaten nur durch die intensivere Farbe bezw. durch Farbreaktionen unterscheiden. Dargestellt haben wir die Benzochinon-, die α- und die β-Naphthochinon-Verbindung, welche den folgenden Formeln entsprechen:

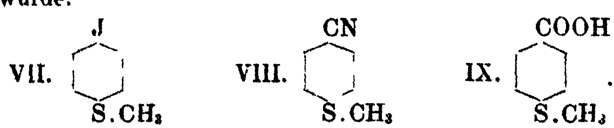


Auch mit Dinitro-chlorbenzol tritt das Aminosulfid (I.) leicht in Reaktion unter Bildung eines Diphenylaminderivats (V.), das durch partielle Reduktion in ein o-Phenylenderivat (VI.) übergeführt werden kann.



Beide Verbindungen gleichen durchaus den mit Hilfe von Anilin dargestellten; die Verbindung VI läßt sich durch salpetrige Säure in ein Azimidoderivat umwandeln, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Ebenso bietet die Diazotierung des Aminosulfids (I.) keine Schwierigkeiten; das Diazoniumsalz ist sehr reaktionsfähig, es kann in bekannter Weise in das Jodid (VII.) und in das Cyanid (VIII.) übergeführt werden, aus welch' letzterem dann die Säure (IX.) dargestellt wurde.

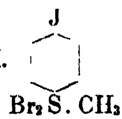


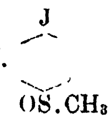
---

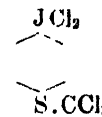
[1]) Erste Mitteilung: Diese Berichte **42**, 3362 [1909].

Auch die Diazoamidoverbindung ist leicht zugänglich; wenig glatt verläuft dagegen die Reaktion beim Verkochen des Diazoniumsalzes. (Vergl. den experimentellen Teil.)

Näher untersucht haben wir die Jodverbindung (VII.); sie addiert leicht Brom unter Bildung eines Dibromids (X.), welches durch Wasser in das Sulfoxyd (XI) übergeht. Dasselbe Sulfoxyd entsteht bei der Oxydation des Jodids mit Salpetersäure; durch Bromwasserstoff wird es in das Dibromid (X.) umgewandelt.

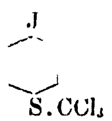
X. 

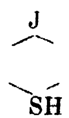
XI. 

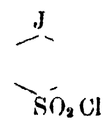
XII. 

.

Eigenartig ist das Verhalten des Jodids gegen Chlor; bei Ausschluß von Feuchtigkeit werden 2 Atome Chlor addiert und gleichzeitig tritt Substitution in der Methylgruppe ein; es entsteht eine Pentachlorverbindung, welche der Formel XII entspricht. Das addierte Chlor kann leicht entzogen werden; man erhält die Verbindung XIII, welche beim Erhitzen mit Anilin 1.4-Jod-thiophenol XIV und Triphenylguanidin gibt.

XIII. 

XIV. 

XV. 

.

Schließt man dagegen die Feuchtigkeit nicht völlig aus, so erhält man das schon von Longmuir[1]) beschriebene Jodbenzol-sulfochlorid (XV.).

Die bei der Jodverbindung beobachtete Umwandlung der Gruppe $S.CH_3$ in $S.CCl_3$ steht nicht vereinzelt da; Zincke und Frohneberg[2]) haben bei anderen Methylsulfiden ähnliche Beobachtungen gemacht.

Es handelt sich hier jedenfalls um eine allgemein gültige Reaktion, welche von anderen noch vorhandenen Substituenten nicht beeinflußt wird[3]); zusammen mit der Spaltung durch Anilin kann sie zur Um-

---

[1]) Erste Mitteilung: diese Berichte **42**, 3362 [1909].

[2]) Diese Berichte **42**, 2735 [1909]; **43**, 845 [1910].

[3]) Leicht geht auch das 1.4-Nitrophenyl-methyl-sulfid in eine dreifach gechlorte Verbindung: $NO_2.C_6H_4.S.CCl_3$ über, welche in weißlichen Nadeln vom Schmp. 94° krystallisiert. Beim Erhitzen gibt sie Triphenylguanidin und *p*-Nitro-thiophenol, das sich leicht zum Disulfid oxydiert. Die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigt das Acetylaminophenyl-methylsulfid; beim Chlorieren tritt ein Atom Chlor in die Phenylgruppe, und $S.CH_3$ geht in $S.CCl_3$ über. Die Verbindung: $C_2H_3O.NH.C_6H_3Cl.S.CCl_3$ kry-

wandlung von aromatischen Methylsulfiden in Mercaptane dienen.

Was den Verlauf der Chlor-Einwirkung angeht, so kann von einer einfachen Substitution wohl nicht die Rede sein; es wird sich vielmehr zunächst Chlor an das Schwefelatom anlagern, dann Salzsäure abspalten, wieder Chlor addieren und sich dieser Prozeß so lange wiederholen, bis $S.CH_3$ in $S.CCl_3$ übergegangen ist, entsprechend den folgenden Formeln:

$X-S.CH_3 \rightarrow X-SCl_2.CH_3 \rightarrow X-SCl:CH_2 \rightarrow X-SCl_2.CH_2Cl$ usw.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfid auf Chinone.

Die betreffenden Chinone werden in alkoholischer Lösung kurze Zeit mit der Aminoverbindung gekocht; die Reaktion tritt rasch ein, und beim Erkalten scheiden sich die Sulfmethyl-anilide aus.

Benzochinon-Derivat (Formel II).

Braunes, schwach grünstichiges Pulver, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich, merklich in heißem Tetrachloräthan, aus dem es sich als feinkrystallinisches Pulver abscheidet. In konzentrierter Schwefelsäure mit tief blaugrüner Farbe löslich, während das nicht substituierte Dianilido-chinon sich fuchsinrot löst.

0.1348 g Sbst.: 0.1598 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{18}N_2S_2O_2$. Ber. S 16.77. Gef. S 16.28.

α-Naphthochinon-Derivat (Formel III).

Aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dunkelrote, schön metallisch glänzende Blättchen vom Schmp. 164—165°, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. In Alkali ist es unlöslich, bei Gegenwart von Alkohol tritt aber Lösung mit tief violetter Farbe ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst ebenfalls mit tief violetter Farbe, während die entsprechende Anilin-Verbindung sich kirschrot löst. Beim Kochen mit

stallisiert aus Benzol-Benzin in weißen Blättchen vom Schmp. 136°, und ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, schwer in Benzin. (Ber. C 33.86, H 2.21, S 10.05, Cl 44.46. Gef. C 33.66, H 2.49, S 10.24, Cl 44.52.) Anilin zersetzt die Verbindung beim Erhitzen unter Bildung von Triphenyl-guanidin und Acetylamino-chlor-thiophenol: $C_2H_3O.NH.C_6H_3Cl.SH$, das sich aber leicht oxydiert und nur in Form seines Disulfids nachgewiesen werden konnte. Weißes, lockeres Pulver (aus Alkohol) vom Schmp. 181°. (Ber. S 15.98, Cl 17.67. Gef. S 15.79, Cl 17.78.)

Alkali tritt langsam Zersetzung unter Bildung von Oxy-naphtho-chinon ein.

0.1526 g Sbst: 0.1204 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{13}NSO_2$. Ber. S 10.86. Gef. S 10.83.

β Naphthochinon-Derivat (Formel IV).

Zur Reinigung löst man in siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Alkali und versetzt die heiße Lösung mit Eisessig. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in braunroten, prachtvoll goldglänzenden Blättchen und Nadeln vom Schmp. 242—243° ab. In Alkohol ist sie schwer löslich, leichter löst sie sich in Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit tief braunvioletter Farbe, während die entsprechende Anilin-Verbindung eine schwach bräunliche Lösung gibt. Gegen Alkali verhält sich die schwefelhaltige Verbindung genau wie das Anilid; in verdünntem Alkali löst sie sich mit braunroter Farbe. Bei Anwendung von konzentriertem Alkali scheiden sich die Alkalisalze als tief braunrote, amorphe Massen aus. Gegen Eisessig ist die Schwefelverbindung viel beständiger als das Anilid[1]); selbst bei längerem Erhitzen mit Eisessig auf 120—130° bleibt ein Teil unverändert, und es entsteht nur in geringer Menge das oben beschriebene α-Naphthochinon-Derivat. Auch die Überführung in Oxy-α-naphthochinon gelingt hier weniger leicht wie bei dem Anilid[2]): man muß längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzen, um eine Spaltung zu erzielen.

0.1332 g Sbst.: 0.1042 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{13}NSO_2$. Ber. S 10.86. Gef. S 10.82.

Einwirkung von 1.4-Aminophenyl-methyl-sulfid auf Dinitro-chlor-benzol.

4-[*o*, *p*-Dinitranilino-]phenyl-methyl-sulfid (Formel V).

Man kocht molekulare Mengen von Dinitrochlorbenzol, Aminophenyl-methyl-sulfid und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung am Rückflußkühler, fällt mit Wasser aus und krystallisiert aus Eisessig um.

Schon dunkel orangerote Nadeln oder dicke Blätter vom Schmp. 141°, in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich löslich. Mit Brom entsteht ein Additionsprodukt.

0.1375 g Sbst.: 0.1051 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{11}N_3SO_4$. Ber. S 10.50. Gef. S 10.50.

---

[1]) Diese Berichte **14**, 1494 [1881].

[2]) Diese Berichte **14**, 1496 [1881]; **15**, 280 [1882]; **14**, 1664 [1881].

4-[*o*-Amino-*p*-nitranilino-]phenyl-methyl-sulfid (Formel VI).

15 g Dinitroverbindung werden fein gepulvert, mit 80 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und dann unter anhaltendem Umschütteln und ohne das Sieden zu unterbrechen, eine Lösung von 21 g krystallisiertem Natriumsulfid in der gleichen Menge Wasser rasch zugesetzt. Man läßt jetzt erkalten, setzt das doppelte Volumen Wasser zu, saugt das Ausgeschiedene nach einiger Zeit ab, wäscht erst mit Wasser, dann mit wenig Alkohol und krystallisiert aus heißem Alkohol um.

Dunkel braunrote Nadeln oder auch Blättchen, die dunkel violetten Metallglanz zeigen. Schmp. 128°. In Alkohol und in Eisessig ziemlich löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief blaugrüner Farbe; mit Salpetersäure (1.4 g) entsteht eine bräunliche Lösung, die durch Wasser schmutzig weiß gefällt wird.

0.1359 g Sbst.: 0.1151 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{13}N_3SO_2$. Ber. S 11.65. Gef. S 11.63.

Diazoniumsalz und Umwandlungen.

Das Diazoniumchlorid wurde aus dem salzsauren Aminophenyl-methyl-sulfid in gebräuchlicher Weise dargestellt.

Die erhaltene Diazolösung gibt mit α- und β-Naphthol in alkalischer Lösung tief rote Farbstoffe; beim Erhitzen zersetzt sie sich rasch unter Abscheidung brauner harziger Produkte; in kleiner Menge entsteht jedenfalls auch Oxyphenyl-methyl-sulfid. Sehr leicht gelingt der Ersatz der Diazogruppe durch Cyan und durch Halogen. Leicht läßt sich auch in bekannter Weise die zugehörige Diazoamidoverbindung:

$$CH_3.S.C_6H_4.N:N.NH.C_6H_4.S.CH_3$$

darstellen; aus Benzin krystallisiert sie in schwach bräunlichen Nadeln vom Schmp. 99°.

1.4-Cyanphenyl-methyl-sulfid (Formel VIII).

Nach der Sandmeyerschen Methode dargestellt und durch Übertreiben mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt.

Weiße Blättchen vom Schmp. 64°, in Wasser unlöslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1397 g Sbst.: 0.2189 g $BaSO_4$.

C_8H_7NS. Ber. S 21.49. Gef. S 21.52.

1.4-Sulfmethyl-benzoesäure (Formel IX).

Aus dem Nitril durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. 33-prozentiger Kalilauge) dargestellt und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 192°, leicht löslich in Alkohol und in Aceton, weniger in Eisessig und in Äther, schwer löslich in Wasser.

0.1629 g Sbst.: 0.3397 g CO_2, 0.0710 g H_2O. — 0.1407 g Sbst.: 0.1927 g $BaSO_4$.

$C_8H_8SO_2$. Ber. C 57.10, H 4.80, S 19.07.
Gef. » 56.87, » 4.88, » 18.81.

1.4-Jodphenyl-methyl-sulfid (Formel VII).

Aus der Diazoverbindung mit Hilfe von Jodkalium in guter Ausbeute dargestellt. Zur Reinigung treibt man mit Wasserdämpfen über und krystallisiert aus Methylalkohol um.

Weiße Blättchen vom Schmp. 38°, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0.2758 g Sbst.: 0.3397 g CO_2, 0.0744 g H_2O. — 0.2307 g Sbst.: 0.2147 g $BaSO_4$. — 0.1662 g Sbst.: 0.1548 g AgJ.

C_7H_7SJ. Ber. C 33.61, H 2.82, S 12.83, J 50.75.
Gef. » 33.59, » 3.02, » 12.78, » 50.32.

Brom führt die Jodverbindung in ein Dibromid über, Salpetersäure oxydiert zum Sulfoxyd, Jodmethyl ist auch bei höherer Temperatur ohne Einwirkung; auch mit Magnesium konnte das Jodid in keiner Weise in Reaktion gebracht werden.

Dibromid (Formel X). Das Jodid wird in 5 Teilen Chloroform gelöst, die Lösung stark abgekühlt und in eine ebenfalls gekühlte Lösung von 1 Teil Brom in 2 Teilen Chloroform eingetragen. Das Dibromid scheidet sich in glänzenden, dunkelgranatroten Nadeln aus; es spaltet leicht Brom ab und geht wieder in das Jodid über, mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Sulfoxyd und Bromwasserstoff, eine Reaktion, die umkehrbar ist (vergl. unten).

0.4930 g Sbst, kurze Zeit im Vakuum getrocknet: 23.6 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfat.

C_7H_7SJ, Br_2. Ber. Br 39.02. Gef. Br 38.29.

1.4-Jodphenyl-methyl-sulfoxyd (Formel XI).

Bildet sich bei der Einwirkung von Wasser auf das oben beschriebene Dibromid, wird aber besser durch Oxydation des Jodids mit Salpetersäure dargestellt. Man trägt die Jodverbindung in kleinen Mengen in die 3—4-fache Menge Salpetersäure (1.5 spez. Gew.) unter

Abkühlen ein, läßt etwa 5 Minuten stehen, gießt auf Eis und krystallisiert das ausgeschiedene Sulfoxyd aus Benzin um.

Weiße Nädelchen vom Schmp. 112°, in Wasser und in Benzin in der Hitze ziemlich löslich, weniger in der Kälte, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther.

0.2831 g Sbst: 0.3273 g CO_2, 0.0687 g H_2O. — 0.1867 g Sbst.: 0.1665 g $BaSO_4$.

C_7H_7JSO. Ber. C 31.58, H 2.65, S 12.05.
Gef. » 31.53, » 2.72, » 12.24.

Von Bromwasserstoff wird das Sulfoxyd in das oben beschriebene Dibromid übergeführt; man löst in 5 Teilen Chloroform, kühlt stark ab und leitet trocknen Bromwasserstoff ein; das Dibromid scheidet sich rasch in feinen Kryställchen ab.

Einwirkung von Chlor auf Jodphenyl-methyl-sulfid.

Jodidchlorid (Formel XII).

Das Jodphenyl-methyl-sulfid wird in 5 Teilen trocknen Chloroforms gelöst und unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam Chlor eingeleitet; es entwickelt sich bald Chlorwasserstoff, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Chlorids; man läßt die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit 10—12 Stunden stehen, saugt das abgeschiedene Chlorid ab und trocknet rasch im Vakuum.

Das Jodidchlorid bildet blaßgelbe Nadeln; es ist nicht sehr beständig und verliert leicht Chlor. In eine Jodosoverbindung hat es sich nicht überführen lassen, Natronlauge entzieht einfach das addierte Chlor unter Bildung von Hypochlorit und dem unten beschriebenen Trichlormethyl-sulfid.

0.3711 g Sbst.: 17.25 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfat. — 0.4674 g Sbst. einer anderen Darstellung: 21.75 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfat.

$C_7H_4SJCl_3, Cl_2$. Ber. 16.72 Gef. 16.48, 16.50

1.4-Jodphenyl-trichlormethyl-sulfid (Formel XIII).

Aus dem oben beschriebenen Jodidchlorid durch Abspaltung von Chlor dargestellt. Man löst das Jodidchlorid in Chloroform, überschichtet mit einer Jodkaliumlösung und setzt unter gutem Durchschütteln bis zur Entfärbung Thiosulfatlösung zu. Die Chloroformlösung wird dann abdunsten gelassen und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert.

Farblose, spießige Nadeln vom Schmp. 103°, leicht flüchtig und von schwachem, eigenartigem Geruch. Im Äthylalkohol schwer löslich, in Benzol, Chloroform, Eisessig leicht löslich.

0.2482 g Sbst.: 0.2166 g CO_2, 0.0269 g H_2O. — 0.1882 g Sbst.: 0.1276 g $BaSO_4$, 0.3541 g Halogensilber, daraus 0.3064 g AgCl.

$C_7H_4SJCl_3$. Ber. C 23.78, H 1.14, S 9.07, J 35.90, Cl 30.10.
Gef. » 23.80, » 1.21, » 9.31, » 35.18, » 30.43.

Anilin zersetzt in der Wärme die Verbindung, es entsteht Triphenyl-guanidin und Jodphenyl-mercaptan.

1.4-Jodphenyl-mercaptan (Formel XIV).

Die Trichlorverbindung wird in kleinen Mengen in nahezu siedendes Anilin eingetragen, noch kurze Zeit gekocht, das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt und der Rückstand mit verdünntem Alkali erwärmt, wobei Triphenyl-guanidin ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung wird angesäuert und das ausgeschiedene Mercaptan aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Weiße, perlmutterglänzende Schuppen vom Schmp. 85°, in Wasser kaum löslich, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1658 g Sbst.: 0.1661 g AgJ, 0.1667 g $BaSO_4$.
C_6H_5SJ. Ber. J 53.76, S 13.59.
Gef. » 54.13, » 13.81.

1.4-Jodbenzol-sulfochlorid (Formel XV).

Jodphenyl-methyl-sulfid wurde in 10 Teilen Chloroform gelöst, die Lösung mit Chlor gesättigt und dann lose verschlossen längere Zeit stehen gelassen. Das anfangs ausgeschiedene Jodidchlorid geht langsam in Lösung und ist schließlich ganz zersetzt. Man schüttelt mit Jodkaliumlösung, entfärbt mit Thiosulfat, läßt das Chloroform abdunsten und krystallisiert aus Benzin um.

Das Chlorid krystallisiert in dicken, weißen Blättern vom Schmp. 84°, es ist identisch mit dem von Lenz[1]) und von Longmuir[2]) aus *p*-Jodbenzol-sulfosäure dargestellten Chlorid.

0.1238 g Sbst.: 0.0970 g $BaSO_4$, 0.1557 g AgCl, AgJ.
$C_6H_4JSO_2Cl$. Ber. Cl 11.72, J 41.95.
Gef. » 11.79, » 42.19.

Anilid. Durch Einwirkung von Anilin auf das Sulfochlorid in der Wärme dargestellt und aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Weiße, asbestartige Masse vom Schmp. 143°, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Benzin.

0.1772 g Sbst.: 0.1180 g $BaSO_4$, 0.1172 g AgJ.
$C_{12}H_{10}NJSO_2$. Ber. S 8.93, J 35.33.
Gef. » 9.14, » 35.74.

[1]) Diese Berichte 10, 1135 [1877]. [2]) Diese Berichte 28, 92 [1895].

630. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Regenerierung des „Caryophyllens".)

(Eingegangen am 15. November 1910.)

Seit ca. 15 Jahren ist der eine von uns mit der Aboxydation des Caryophyllens beschäftigt, um die Konstitution dieses Sesquiterpens aufzuklären. Inzwischen sind über die Oxydation des Caryophyllens von Deußen[1]) und Haarmann[2]) Veröffentlichungen erschienen. Man erhält bei dieser Oxydation zum Teil recht gut krystallisierte Verbindungen; jedoch ist es bisher unmöglich gewesen, aus diesen wohlcharakterisierten Derivaten einen einwandfreien Schluß auf die nähere Konstitution zu ziehen.

Das Caryophyllen bildet verschiedene wohlcharakterisierte Derivate, und zwar z. B. das Dihydrochlorid vom Schmp. 69—70°, das blaue Nitrosit vom Schmp. 113°, 4 Nitrosochloride usw. Mit Ausnahme des Dihydrochlorides bieten diese Verbindungen zur Regenerierung geringere Aussicht, und gerade die Wiedergewinnung des Caryophyllens aus einem seiner festen Derivate mußte das nächste Ziel sein, damit man evtl. reines Caryophyllen erhielt. Über die bis zum Jahre 1905 vorliegende Literatur betreffend das Dihydrochlorid vergleiche man ausführliche Werke, ebenso über die anderen Derivate und über das Vorkommen des Caryophyllens[3]). Besonders sind es Schreiner und Kremers[4]) gewesen, die in letzter Zeit versucht haben, aus dem Dihydrochlorid das Caryophyllen wiederzugewinnen. Aber auch schon lange Zeit vorher haben Soubeiran und Capitaine, sowie andere Forscher versucht, durch Salzsäure-Abspaltung zum Caryophyllen zurückzugelangen. Ein ähnliches Regenerieren auf analogem Wege ist mit Erfolg beim Cadinen zu verzeichnen. In letzter Zeit ist von Schimmel & Co.[5]) eine ausführliche Mitteilung über das Dihydrochlorid des Caryophyllens und seine Zersetzung erfolgt. Diese letzte Mitteilung veranlaßt uns, schon heute über unsere Resultate eine Mitteilung zu bringen.

Die Abspaltung der Salzsäure aus dem Dihydrochlorid schien bisher ein konstant zusammengesetztes Abspaltungsprodukt zu liefern, das aber nicht identisch ist mit dem Ausgangsmaterial; mag man nämlich die Salzsäure mittels Eisessig und Natriumacetat

[1]) Ann. d. Chem. 359, 258. [2]) Diese Berichte 42, 1062 [1909].
[3]) Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 571.
[4]) Chem. Zentralbl. 1902, I, 41.
[5]) Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1910, S. 173ff.

(Schreiner und Kremers, l. c.) oder mit alkoholischer Kalilauge (Schimmel & Co.) abspalten, in allen Fällen resultiert ein Sesquiterpen, daß dieselben physikalischen Konstanten (Sdp_{13}. 123—124°; d_{20} = ca. 0.915, $n_D^{20} = 1.499$) aufweist, ja sogar die Polarisation erschien in allen Fällen ziemlich ähnlich (α_D = ca. —35°). Aus diesen übereinstimmenden physikalischen Daten konnte man den Schluß ziehen, daß ein einheitliches Produkt vorliegt, und man hat dieses Sesquiterpen als tricyclisch angesprochen.

Die Salzsäure kann in verschiedenem Sinne abgespalten werden: mit oder ohne Ringschluß. Findet die Salzsäure-Abspaltung ohne Ringschluß statt, so muß ein Sesquiterpen vom ungefähren Volumgewicht 0.90 resultieren; im anderen Falle muß ein Sesquiterpen regeneriert werden vom Volumgewicht ca. 0.93. Da nun alle bisher zurückgewonnenen Caryophyllene das Volumgewicht von ca. 0.915 haben, so schien es nicht unmöglich, daß trotz des gleichen Siedepunktes, Volumgewichtes, Brechungsexponenten und trotz der fast gleichen Polarisation die Säureabspaltung wahrscheinlich in zweifachem Sinne vor sich gegangen ist.

Wir betonen, daß wir unter »Caryophyllen« ein Sesquiterpen verstehen, das ein wohlcharakterisiertes festes Dihydrochlorid vom Schmp. 69—70° liefert. Es soll hierbei die Frage ganz außer acht bleiben, ob nicht die Möglichkeit vorliegt, daß dieses Dihydrochlorid, wie ja in allen ähnlichen Fällen, sei es mit oder ohne Umlagerung, aus verschiedenen Caryophyllenen gebildet werden kann, genau so, wie z. B. Limonen und Terpinolen theoretisch dasselbe Dihydrochlorid bilden können.

Regenerierung von bicyclischem Caryophyllen.

Man bereitet sich eine gesättigte methylalkoholische Kalilösung oder eine konzentrierte Lösung von Natriummethylat und fügt zu ungefähr 150 ccm dieser Lösung 15 g Caryophyllen-dihydrochlorid[1]);

[1]) Die Bereitung des Caryophyllen-dihydrochlorides ist bei den verschiedenen Forschern auf mehr oder weniger große Schwierigkeiten gestoßen; zuerst beobachtete Blanchet (Ann. d. Chem. 7, 156 [1833]) die Bildung dieses Körpers aus dem Copaivabalsamöl; später ist dieses Dihydrochlorid wieder erhalten und teilweise seine Existenz bestritten worden. So kann Wallach (Ann. d. Chem. **271**, 298) ein krystallisiertes Dihydrochlorid aus dem Caryophyllen des Nelkenöles nicht gewinnen; es ist uns nunmehr gelungen, das Dihydrochlorid zu ca. 60% aus dem Caryophyllen des Nelkenöles herzustellen, indem wir die Angaben von Schimmel & Co. (l. c.) benutzten. Man erkennt hieraus, wie schwer es häufig gelingt, selbst nach bereits gegebenen Vorschriften dieselben Resultate wie andere Forscher zu erzielen.

indem man wiederholt umschüttelt, überläßt man das Ganze mehrere Tage sich selbst, erwärmt dann von Tag zu Tag um ca. 5—10° höher, bis bei ca. 60° die Umsetzung vollendet ist. Man gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, äthert aus, siedet den Äther ab und destilliert im Vakuum.

Fast das ganze Destillat zeigt folgende Eigenschaften:

Sdp_{12}. = 121—122.5°, d_4^{20} = 0.8996, α_D = + 19° (1 dm), n_D^{20} = 1.4990, Mol.-Ref. gef. 66.58, ber. $C_{15}H_{24}|\overline{2}$ 66.16. Für ein Caryophyllen des Nelkenstielöls geben Schimmel & Co. an: Sdp. 259—261°, d_{15} = 0.9064, α_D = — 7.45°. n_D^{20} = 1.50003, Mol.-Ref. gef. 66.53.

Wie wir sofort sehen werden, entsteht beim Ringschluß ein außerordentlich stark linksdrehendes Sesquiterpen (ca. —60°), das also bei einer Beimengung von nur wenigen Prozenten die Drehung des regenerierten bicyclischen Caryophyllens stark beeinflussen muß.

Um zu entscheiden, ob wirklich ein Caryophyllen vorliegt, wie es das ursprüngliche Ausgangsmaterial des Nelkenstielöls enthält, haben wir aus diesem regenerierten Caryophyllen das Dihydrochlorid dargestellt. Leitet man in die absolut-ätherische Lösung des regenerierten Kohlenwasserstoffes bis zur Sättigung Salzsäure in der Kälte ein, läßt dann über Nacht stehen, nimmt den Äther im Vakuum fort, so beginnt die Krystallisation des Dihydrochlorides, sobald aller Äther entfernt ist. Die Krystalle sind ebenso wie die ätherische Lösung farblos und scheiden sich schneeweiß ab, während die Lösung des Dihydrochlorides aus dem Rohcaryophyllen tief braun gefärbt ist und die Krystalle dieses Dihydrochlorides ihre weiße Farbe erst nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol annehmen.

Daß aber dasselbe Dihydrochlorid vorliegt, ob man vom Roh-Caryophyllen oder vom regenerierten ausgeht, läßt sich aus dem in beiden Fällen bei 69—70° gefundenen Schmelzpunkt erkennen, ferner daraus, daß keine Depression des Schmelzpunktes beim Vermischen der beiden Dihydrochloride eintritt, und schließlich daraus, daß beide fast dieselbe Rechtsdrehung ($[\alpha]_D^{20}$ = ca. 50°) in einer 13-prozentigen ätherischen Lösung zeigen. Es sei besonders darauf aufmerksam gemacht, daß sowohl das schwach linksdrehende Roh-Caryophyllen als auch das regenerierte rechtsdrehende Caryophyllen dasselbe rechtsdrehende Dihydrochlorid liefern. Hieraus könnte man folgern, daß auch das regenerierte rechtsdrehende Caryophyllen sich bereits im Roh-Caryophyllen vorfindet, und daß die Rechtsdrehung nur durch ein stark linksdrehendes Sesquiterpen verdeckt wird; man vergleiche auch die Arbeiten von Deußen (l. c.) hierüber, dem es in mühevollen

Versuchen gelungen ist, das Roh-Caryophyllen in weniger stark und stärker linksdrehende Bestandteile zu zerlegen.

Tricyclisches Caryophyllen aus Caryophyllen-dihydrochlorid.

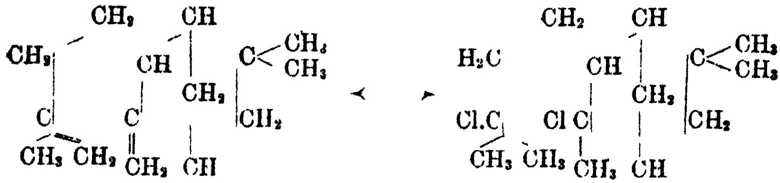
Wendet man zur Abspaltung des Chlorwassserstoffs verdünntere Alkalilösung oder aber höhere Temperatur an, oder nimmt man ein anderes Chlorwasserstoff-abspaltendes Mittel, wie Eisessig und Natriumacetat, so regeneriert man ein Caryophyllen, das wie alle Forscher bisher gefunden haben, das hohe Volumgewicht von ca. 0.915 besitzt, dagegen einen fast konstanten Brechungsexponenten und eine konstante Polarisation aufweist. Hieraus folgern die Forscher, daß ein tricyclisches Sesquiterpen vorläge; dem ist jedoch nicht so, denn es liegt kein einheitlicher Körper vor.

Nimmt man anstatt der erwähnten Abspaltungsmittel Pyridin oder Chinolin, so erhält man sofort ein isomeres »Caryophyllen«, das ein noch höheres Volumgewicht bei fast gleichem Brechungsexponenten besitzt. Vor allen Dingen aber war die Polarisation ganz bedeutend angestiegen. Folgendes Verfahren erwies sich für die Herstellung eines tricyclischen Caryophyllens als das geeignetste: 15 g Caryophyllen-dihydrochlorid vom Schmp. 69—70° werden mit ca. 40 g Chinolin ³/₄ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es wird dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, abgedampft und im Vakuum der Kohlenwasserstoff destilliert. Er zeigt folgende Eigenschaften: $Sdp_{13}. = 122-123°$, $d_4^{20} = 0.927$, $n_D^{20} = 1.50246$, $\alpha_D^{20} = -57°$ (1-dm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 64.98, ber. für $C_{15}H_{24}|$ = 64.45. Die gefundene Molekularrefraktion deutet darauf hin, daß dieser tricyclische Kohlenwasserstoff vielleicht noch nicht in ganz reinem Zustand vorliegt, so daß anzunehmen ist, daß die Linksdrehung noch etwas ansteigen dürfte.

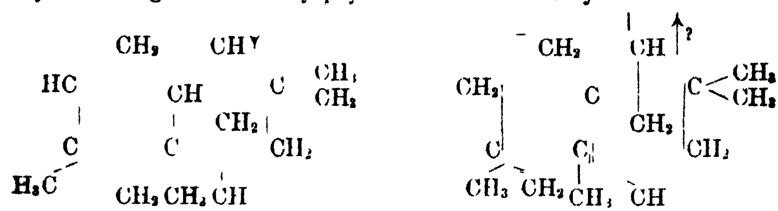
Konstitution der Caryophyllene.

Nur um die Vorstellung der Umlagerungen in diesem so schwierigen Gebiete zu erleichtern, geben wir Formeln, die sich auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der gewonnenen Kohlenwasserstoffe stützen und sich anlehnen an die für die Santalene von dem einen von uns durch Abbau erwiesenen Konstitutionsformeln. Die große Ähnlichkeit, die das Caryophyllen und das bicyclische Santalen zeigen, lassen auch einen ähnlichen Bau des Moleküls vermuten; wir stehen nicht an, im bicyclischen Caryophyllen ein Ringsystem an-

zunehmen, wie es einem Pentocean-Typus, z. B. dem Campher, Camphen, Fenchen usw. zukommt, so daß wir folgende Formeln vorschlagen:



bicyclisches regeneriertes Caryophyllen — Dihydrochlorid



ein tricyclisches Caryophyllen — blaues nitrositlieferndes Caryophyllen.

Diese Formeln werden vielleicht in Bezug auf die doppelten Bindungen oder Stellungen der Methylgruppen zu ändern sein, aber wir erkennen immerhin aus ihnen, daß im Roh-Caryophyllen ein in der Konstitution dem regenerierten nahe verwandtes Caryophyllen vorhanden sein kann, das ein blaues Nitrosit liefert, welches seinerseits, wie Deußen nachgewiesen hat, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure ein neues Caryophyllen ergibt. Analoges gilt vom Tetrocean(Pinen)-Typus.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte November 1910.

---

531. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse. IV. Zur Bestimmung der Chinone.

(Eingegangen am 15. November 1910.)

Die bisherigen volumetrischen Methoden zur Bestimmung der Chinone beruhen fast durchweg auf der volumetrischen Bestimmung des von einer bestimmten Chinonmenge aus Jodkalium resp. aus Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung

$$C_6H_4O_2 + 2HJ = C_6H_6O_2 + J_2$$

freigemachten Jods.

Die Reaktion, welche der neuen Methode zugrunde liegt, ist die von dem einen von uns vor etwa 2 Jahren konstatierte leichte Re-

duzierbarkeit des Chinons durch Titantrichlorid in der Kälte. Bei einer näheren Untersuchung stellte es sich heraus, daß diese Reaktion quantitativ nach der Gleichung

$$C_6H_4O_2 + 2TiCl_3 + 2HCl = C_6H_6O_2 + 2TiCl_4$$

verläuft.

Die Bestimmung kann einerseits dadurch geschehen, daß das in kaltem Wasser gelöste Chinon mit einem Überschuß eingestellter Titantrichloridlösung versetzt wird und das unverbrauchte Titantrichlorid mittels Eisenalaun unter Verwendung von Rhodankalium als Indicator zurücktitriert wird. Andererseits kann die Titration direkt geschehen unter Verwendung einer Spur Methylenblau als Indicator. Es zeigt sich nämlich bei der Titration die interessante Erscheinung, daß das Chinon selektiv und quantitativ reduziert wird, bevor die Reduktion und folgliche Entfärbung des Methylenblaus eintritt[1]).

Beleganalysen.

Benzochinon nach der indirekten Methode. 0.1109 g Benzochinon (Schmp. 116°) wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm eingestellt. 25 ccm dieser Lösung wurden mit 50 ccm Titantrichloridlösung versetzt und der Überschuß unter Zusatz von Rhodankalium mit eingestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert.

Verbraucht wurden 20.4 ccm $TiCl_3$.
1 ccm $TiCl_3$ = 0.001408 g Fe,
woraus sich berechnet 99.84 %.

Benzochinon nach der direkten Methode. 0.1055 g Benzochinon wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm eingestellt. 25 ccm dieser Lösung wurden unter Zusatz einiger Tropfen sehr verdünnter Methylenblaulösung[2]) mit eingestellter Titantrichloridlösung bis zur Entfärbung titriert.

Verbraucht wurden 19.4 ccm $TiCl_3$,
1 ccm $TiCl_3$ = 0.001357 g Fe,
woraus sich berechnet 99.84 %.

---

[1]) Das Methylenblau läßt sich auch bei der Titration von Ferrisalzen als Indicator an Stelle von Rhodankalium verwenden. Es findet nämlich hier ebenfalls eine selektive Wirkung statt, indem beim Zusatz der Titantrichloridlösung das Ferrisalz quantitativ zu Ferrosalz reduziert wird, bevor das Methylenblau Entfärbung erleidet. Für rasches Arbeiten empfiehlt es sich, die Lösung des Ferrisalzes auf 35—40° zu erwärmen.

[2]) Die Menge des als Indicator verwendeten Methylenblaus wird so gewählt, daß dieselbe von einem Tropfen der Titantrichloridlösung entfärbt wird.

Zwei andere Bestimmungen nach derselben Methode mit frisch abgewogenen Mengen ergaben 99.88 resp. 99.84 %.

Toluchinon (Schmp. 67°). 0.0413 g verlangten nach der direkten Methode 32.8 ccm $TiCl_3$.

1 ccm = 0.001152 g Fe,
woraus sich berechnet **99.80 %**.

Eine andere Bestimmung ergab 99.40 %.

o-Naphthochinon. Wegen seiner relativ geringen Löslichkeit empfiehlt es sich, dieses Chinon zuerst in Eisessig zu lösen und die Lösung dann in Wasser zu gießen. 0.0495 g verlangten nach der direkten Methode 30.4 ccm $TiCl_3$.

1 ccm $TiCl_3$ = 0.001152 g Fe,
woraus sich berechnet **99.85 %**.

Eine andere Bestimmung ergab 99.70 %.

Municipal School of Technology Manchester.

532. R. Nietzki: Zur Geschichte der Nitranilsäure.

(Eingegangen am 12. November 1910.)

Die Nitranilsäure wurde von mir im Jahre 1877[1]) durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung erhalten; später in größerer Menge durch Eintragen von Diacetylhydrochinon in Salpeterschwefelsäure[2]). Ferner sind folgende Darstellungsweisen bekannt geworden: F. Herrmann[3]), Gruber[4]), Nietzki und Moll[5]), Nietzki und Schmidt[6]) und Nef[7]).

Von allen diesen Methoden kommt nur die meinige und die von Nef in Betracht. Letztere habe ich zu einer Zeit benutzt, als das Hydrochinon noch zu den kostspieligen Materialien gehörte; später bin ich zu meiner alten Methode zurückgegangen, weil die von Nef ein Produkt liefert, welches stets mit Chlor-nitro-dioxychinon verunreinigt ist.

In letzter Zeit hat sich Henle mit der Nitranilsäure und ihren Derivaten beschäftigt und meine alte Vorschrift im wesentlichen verbessert[8]).

Es hat mich dieses veranlaßt, gemeinschaftlich mit Hrn. Kesselring die Versuche mit der Nitranilsäure wieder aufzunehmen. Das

[1]) Diese Berichte **11**, 2147 [1878].
[2]) Diese Berichte **16**, 2093 [1883].
[3]) Ann. d. Chem. **211**, 342 [1882].
[4]) Diese Berichte **12**, 514 [1879].
[5]) Diese Berichte **26**, 2182 [1893].
[6]) Diese Berichte **21**, 2374 [1888].
[7]) Diese Berichte **20**, 2027 [1887].
[8]) Ann. d. Chem. **350**, 334 [1906].

Arbeiten mit der Turbine in einem emaillierten Topf (nach Henle) ist als eine zeitgemäße Verbesserung zu betrachten. Die Methode läßt sich aber noch wesentlich vereinfachen, ohne daß die Ausbeute dadurch beeinträchtigt wird. Die Darstellung des trocknen Diacetyl-hydrochinons ist eine ziemlich zeitraubende Operation, welche leicht umgangen werden kann, wenn man das Gemisch von Diacetyl-hydrochinon mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Essigsäure direkt nitriert. Wir haben auf diesem Wege eine Ausbeute von 75—80% der Theorie an nitranilsaurem Kalium erhalten.

Die Vorschrift, welche wir dazu geben, lautet nun folgendermaßen:

Man mischt 100 g Hydrochinon mit 230 g käufl. Essigsäureanhydrid [1]), fügt (nach Thiele) einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu und rührt, bis die allmählich erkaltende Lösung nach beendigter Operation zu einem Brei erstarrt. 1100 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.48 [2]) werden inzwischen in einem mit Rührer versehenen Emailletopf gekühlt und in dieselbe unter fortwährendem Rühren mit der Turbine das breiige Aetylierungsgemisch langsam eingetragen, wobei die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen darf. Alsdann werden unter denselben Bedingungen 2000 g konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise unter Rühren hinzugefügt. Die Operation dauert 3—4 Stunden. Es hat sich als zweckmaßig erwiesen, nach beendigter Operation das Gemisch samt dem Eiskübel in den Eiskeller zu stellen und dort 12 Stunden stehen zu lassen. Man gießt tags darauf die breiige Masse auf etwa 2½ kg Eis und saugt nach einiger Zeit ab. Ein vorheriger Zusatz von Kalisalpeter scheint die Abscheidung der Nitranilsäure zu begünstigen. Der abgesaugte Kuchen wird nun in ein Gemisch von Eis und Kalilauge eingetragen. Bei gut gelungenen Operationen darf sich das nitranilsaure Kalium nicht braun färben, sondern soll nach dem Auswaschen mit Kalilauge einen hellgelben Kuchen bilden.

Die Methode, welche Henle (loc. cit.) zur Abscheidung des Diamido-tetroxybenzols (Reduktionsprodukt der Nitranilsäure) benutzt, kann ich nicht als Verbesserung der meinigen betrachten. Das Chlorhydrat dieser Base krystallisiert beim Einleiten von Salzsäuregas ziemlich vollständig aus und ist nach Wiederholung dieser Prozedur zinnfrei, auch wenn das Zinn durch Zink nicht vollständig ausgefällt wurde. Man hat also gar nicht nötig, die Reaktionsflüssigkeit zu entzinnen Henle fällt das Salz durch im Krystallwasser

[1]) Das käufliche Essigsäureanhydrid enthält selten mehr wie 80%.

[2]) Wir bedienten uns absichtlich dieser 90-prozentigen Salpetersäure, weil die stärkere vom spez. Gew. 1.52 zu heftig einwirkt.

geschmolzenes Chlorcalcium aus. Ein solches Hereinbringen fremder Substanzen hat immer seine Bedenken. Hier soll das überschüssige Chlorcalcium durch Alkohol ausgewaschen werden. Es ist mir dieses nicht gelungen, weil das salzsaure Diamido-tetroxybenzol in Alkohol keineswegs unlöslich ist.

Basel, Universitätslaboratorium.

533. R. Nietzki und Kesselring: Zur Kenntnis des Diisobutyl-hydrochinonäthers.

(Eingegangen am 12. November 1910.)

Mit den Nitroderivaten der Hydrochinonäther haben sich verschiedene Forscher beschäftigt. Es wurden aus dem Dimethyl- und Diäthyl-hydrochinonäther Mono-, Di- und Trinitroderivate erhalten[1]).

Abweichend von diesem Resultat beschreibt nun Schubert[2]) einen Tetranitro-diisobutyl-hydrochinonäther. Die Annahme der Bildung eines solchen Tetranitrokörpers spricht gegen alle bisherigen Erfahrungen bei der direkten Nitrierung.

Unter Voraussetzung der Richtigkeit dieser Tatsache wurde von anderer Seite die Vermutung ausgesprochen, daß hier eine Nitrogruppe in den Isobutylrest eintritt. Wir beschlossen nun zunächst, die Versuche von Schubert zu wiederholen.

Schon beim Lesen der Originalabhandlung stießen wir auf manche Ungenauigkeiten. Es waren von dem angeblichen Tetranitro-diisobutyl-äther nur Stickstoffbestimmungen gemacht worden, aber keine Kohlenstoffbestimmungen. Der Schmelzpunkt der Substanz war nicht angegeben.

Zur Darstellung der angeblichen Tetranitroverbindung gibt Schubert folgende Methode an: Er löst das gut getrocknete, krystallisierte Gemenge von Di- und Trinitro-diisobutyl-hydrochinonäther in Eisessig, versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und hierauf so lange mit konzentrierter Schwefelsäure, bis das Volumen der Flüssigkeit verdoppelt erscheint. Da die Menge des Eisessigs nicht angegeben ist, so ist diese Vorschrift ungenau.

Wir haben diese Methode in verschiedener Weise modifiziert und namentlich durch höhere Temperatur und sehr starke Salpetersäure (1.52) die nitrierende Wirkung auf ein Maximum zu bringen ge-

---

[1]) Habermann, diese Berichte 11, 1036 [1878]; Nietzki, Ann. d. Chem. 215, 146 [1882].

[2]) Schubert, Wiener Monatsh. 3, 386 [1882].

sucht, aber stets nur einen Körper erhalten, dessen Analyse auf einen **Trinitro-diisobutyl-hydrochinonäther** stimmte:

0.1653 g Sbst.: 0.2843 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.1960 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{14}H_{19}N_3O_8$.	Ber. C 47.059,	H 5.33,	N 11.76.
	Gef. » 46.90,	» 6.09,	» 12.25.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 96°. Die Stickstoffbestimmungen Schuberts sind nun ca. 2 % zu hoch ausgefallen.

Der Tetranitro-diisobutyl-hydrochinonäther ist mithin aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen.

Wir haben uns bemüht, auch das Mono- und die Dinitroderivate darzustellen, erhielten aber nur zwei isomere Dinitroprodukte, von denen das eine bei 54—55°, das andere bei 120° schmilzt. Vermutlich ist das niedriger schmelzende die *ortho-*, das höher schmelzende die *para-*Verbindung.

Basel, Universitätslaboratorium.

584. Frédéric Reverdin und Armand de Luc: Vergleichende Nitrierung einiger mono- und diacylierter aromatischer Amine.

(Eingegangen am 24. November 1910.)

In der Folge unserer Untersuchungen über die Nitrierung einiger Derivate des *p*-Aminophenols[1]) nahmen wir uns vor, in vergleichender Weise die Nitrierung einiger Mono- und Diacylderivate zu prüfen, um darüber klar zu werden, welchen Einfluß die Gegenwart der zweiten Acylgruppe am Stickstoff auf die Beständigkeit des Moleküls und die Orientierung der Nitrogruppen, die eingeführt werden, haben könnte. Wir verglichen in erster Linie die Nitrierung des 1-Methoxy-4-toluolsulfonylamino-benzols vom Schmp. 114° mit derjenigen seines Acetylderivats, Schmp. 148°, nämlich:

$$C_6H_4(OCH_3).N[C_2H_3O)(SO_2C_7H_7)],$$

das schon von dem einen von uns[2]) beschrieben wurde. Die Nitrierung wurde in verschiedener Weise ausgeführt.

1. Indem man die Lösung von 1 Teil Substanz in 10 Teilen Eisessig in 5 Teile Salpetersäure, D = 1.52, eintrug und die Temperatur bei 20—30° hielt.

[1]) Diese Berichte **42**, 1523, 4109 [1909].

[2]) Arch. Sc. phys. et nat. Genève **27**, 390 [1909].

Während unter diesen Bedingungen die Verbindung vom Schmp. 114°, wie wir schon früher bemerkten, ein bei 165—167 °/₀ schmelzendes Dinitroderivat der Formel

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)^2(NO_2)^3.(NH.SO_2.C_7H_7)^4$$

liefert, bleibt das Acetylderivat vom Schmp. 148° unverändert

Arbeitet man mit den gleichen Mengenverhältnissen, läßt aber die Temperatur bis gegen 60°, wo man eine leichte Gasentwicklung bemerkt, steigen, so erhält man mit dem Monoacylderivat denselben Körper wie obenstehend, während mit dem Diacylderivat die Gasentwicklung erst bei 80° beginnt und sich nur ein Mononitroderivat bildet. Der neue Korper fällt, aus Alkohol und hierauf aus einer Benzol-Ligroin-Mischung umkrystallisiert, in farblosen Blättchen vom Schmp. 197° nieder und stellt das 1-Methoxy-3-nitro-4-[acetyl-toluolsulfonylamino]-benzol dar:

$$C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)^3.[N(C_2H_3O).(SO_2C_7H_7)]^4.$$

0.1193 g Sbst.: 8.4 ccm N (17°, 710 mm).

$C_{16}H_{16}O_6SN_2$. Ber. N 7.69. Gef. N 7.74.

Dieses Produkt, sogar in heißem Wasser unlöslich, löst sich in heißem Alkohol, Essigsäure, Benzol, Aceton, ist hingegen wenig löslich in Ligroin Durch konzentriert-schwefelsaure Verseifung bei Wasserbad-Temperatur liefert es das schon von Hahle[1]) und Hinsberg[2]) beschriebene Mononitro-anisidin vom Schmp. 123°.

2. Trägt man die Monoacylverbindung in 5 Teile Salpetersäure, D = 1.52, in der Weise ein, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt und steigert man sie hierauf bis zum Augenblick, wo eine leichte Gasentwicklung auftritt (55°) und gießt in Wasser, so gelingt es im Gegensatz zu dem, was wir in unserer letzten Publikation angaben[3]), das 2.3-Dinitroderivat als Hauptprodukt und außerdem das 3-Mononitroderivat zu erhalten.

Die Diacylverbindung ergab uns unter den gleichen Bedingungen (die Temperatur kann jedoch in diesem Fall bis 65° gesteigert werden, bevor die Gasentwicklung beginnt) zwei Dinitroderivate. Nachdem das Nitrierungsprodukt in Wasser gegossen, filtriert und gewaschen war, wurde es in kochendem Alkohol aufgenommen, der es teilweise löst. Die filtrierte alkoholische Lösung scheidet beim Zufügen von einigen Tropfen Wasser schöne gelbe Blättchen vom Schmp. 169° ab, welche aus 1-Methoxy-2.5-dinitro-4-[acetyl-toluolsulfonylamino]-benzol bestehen:

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)_2^{2.5}.[N(C_2H_3O).(SO_2C_7H_7)]^4.$$

1) Journ. f. prakt. Chem. [2] **43**, 63. 2) Ann. d. Chem. **292**, 249.
3) Diese Berichte **42**, 1524 [1909].

0.1039 g Sbst.: 9.5 ccm N (16°, 697 mm).

$C_{16}H_{15}O_8SN_3$. Ber. N 10.26. Gef. N 9.91.

Diese Verbindung, welche durch Verseifung mit Schwefelsäure das entsprechende 2.5-Dinitro-anisidin vom Schmp. 153° [1]) liefert, ist löslich in heißem Alkohol, in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin.

Der in Alkohol schwer lösliche oder unlösliche Teil scheidet, aus Essigsäure umkrystallisiert, farblose Nadeln der isomeren 2.3-Dinitroverbindung vom Schmp. 205° ab:

$$C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)_2^{2.3}.[N(C_2H_3O).(SO_2C_7H_7)]^4,$$

denn es ergibt sich bei der Verseifung durch Schwefelsäure das bekannte 2.3-Dinitro-anisidin vom Schmp. 188°.

0.1074 g Sbst.: 10 ccm N (18°, 706 mm).

$C_{16}H_{15}O_8SN_3$. Ber. N 10.26. Gef. N 10.15.

Die Ausbeute in diesem Versuch war, bezogen auf das Ausgangsprodukt, = 84 % und zwar 24 % für den in Alkohol löslichen Teil und 60 % für die weniger lösliche Verbindung.

Wir haben das Studium dieser Frage fortgesetzt durch vergleichende Nitrierung des Mono- und Diacetyl-*p*-toluidins, sowie des Toluolsulfonyl- und Acetyl-toluolsulfonyl-*p*-toluidins.

Die Produkte, die sich bei der Nitrierung des Acetyl-*p*-toluidins bilden, sind bereits bekannt.

Gibt man 5 Teile Salpetersäure, D = 1.52, zu einer Lösung von 1 Teil Acetyl-*p*-toluidin in 10 Teilen Eisessig in der Weise zu, daß die Temperatur 15° nicht übersteigt und erhitzt dann allmählich bis zu 65°, so bildet sich das von Gattermann [2]) beschriebene 3-Nitro-acetyl-*p*-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(NH.C_2H_3O)^4$, vom Schmp. 94—95° (das entsprechende 3-Nitrotoluidin schmilzt nach Beilstein und Kuhlberg [3]) bei 114°, nach Schraube und Romig [4]) bei 116—117°, wir selbst fanden 114°).

Nitriert man mit Salpetersäure allein und erhitzt bis zur leichten Gasentwicklung, d. h. bis 65°, so erhält man 38 % 3.5-Dinitro-acetyl-*p*-toluidin vom Schmp. 190° (Beilstein und Kuhlberg [5])) und 62 % 3-Nitro-acetyl-*p*-toluidin, Schmp. 94°. Diese zwei Produkte können durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol getrennt werden. Ersteres ist darin weniger löslich.

Die Nitrierung des Diacetyl-*p*-toluidins in essigsaurer Lösung, wobei schon bei 20° Gasentwicklung eintritt, liefert durch teilweise Desacetylierung das 3-Nitro-acetyl-*p*-toluidin vom Schmp. 94°.

Operiert man mit Salpetersäure, D = 1.52, allein, so ist selbst beim Abkühlen mit Eis die Reaktion lebhaft, und man muß bei + 5° das Reaktions-

[1]) Reverdin und Bucky, diese Berichte 39, 2691 [1906].

[2]) Diese Berichte 18, 1482 [1885]. [3]) Ann. d. Chem. 155, 23.

[4]) Diese Berichte 26, 579 [1893]. [5]) Ann. d. Chem. 158, 348.

produkt in Wasser gießen. Es bildet sich unter diesen Bedingungen direkt, durch totale Desacetylierung das 3-Nitro-*p*-toluidin vom Schmp. 114°.

Das schon von Müller und Wiesinger[1]) beschriebene Toluolsulfonyl-*p*-toluidin, hergestellt durch die Einwirkung von 1 Molekül *p*-Toluolsulfochlorid auf 1 Molekül *p*-Toluidin bei Gegenwart von 2 Molekülen Natriumacetat in heißer alkoholischer Lösung, krystallisiert aus Essigsäure in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 118°.

Nitriert man diesen Körper in essigsaurer Lösung in üblicher Weise, so muß man mit der Temperatur bis 70° steigen, um eine Nitrierung zu erzielen, und erhält dann in 80% Ausbeute ein Produkt, das, aus Benzol und nachher aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, farblose, schöne Nadeln liefert, die bei 204° schmelzen und aus dem 3.5-Dinitro-toluolsulfonyl-*p*-toluidin bestehen: $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{3.5}.[NH(C_7H_7.SO_2)]^4$.

0.1294 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 707 mm).

$C_{14}H_{13}O_6SN_3$. Ber. N 11.96. Gef N 11.81.

Diese Verbindung ist wenig löslich in kaltem, etwas reichlicher löslich in heißem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Benzol sowie in Essigsäure. Durch Verseifung mit Schwefelsäure liefert sie das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene 3.5-Dinitro-*p*-toluidin vom Schmp. 166—168°.

Nitriert man mit Salpetersäure allein, so ist die Reaktion etwas lebhafter, und gießt man das Reaktionsprodukt bei 40°, d. h. beim Erscheinen der roten Dämpfe, in Wasser, so erhält man dasselbe Produkt, wie oben angegeben, mit einer Reinausbeute von 70%, bezogen auf die angewandte Substanzmenge.

Das Acetyl-toluolsulfonyl-*p*-toluidin wurde hergestellt, indem man einfach das Toluolsulfonyl-*p*-toluidin in 6 Teilen Essigsäureanhydrid auflöste. Es tritt Erwärmung ein und sofortige Umwandlung in das Diacylderivat, welches farblos ist und bei 134° schmilzt. Man muß vermeiden, eine Acetylierung in Gegenwart von Schwefelsäure zu versuchen; denn in diesem Fall tritt Verseifung ein.

0.1359 g Sbst.: 0.3170 g CO_2, 0.0686 g H_2O. — 0.1592 g Sbst.: 6.8 ccm N (22°, 713 mm).

$C_{16}H_{17}O_3SN$. Ber. C 63.66, H 5.61, N 4.62.
Gef. » 63.61, » 5.60, » 4.64.

Obenstehendes Derivat ist unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure und heißem Alkohol.

Dieses Produkt nitriert sich nicht in essigsaurer Lösung, nicht einmal, wenn man die Temperatur auf 75° steigert.

[1]) Diese Berichte 12, 1348 [1874].

Trägt man es hingegen in den üblichen Verhältnissen in Salpetersäure allein ein, indem man während des Eintragens die Temperatur nicht über 15° steigen läßt, und erhitzt hierauf bis zum Erscheinen der roten Dämpfe, d. h. auf 40°, so erhält man ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure und hierauf aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 183° erscheint (Ausbeute 70 % reines Produkt). Diese Substanz ist das 2-Nitro-nitrotoluolsulfonyl-*p*-toluidin:

$$C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2.[NH.SO_2.C_7H_6(NO_2)]^4,$$

denn es gibt, durch Schwefelsäure verseift, das bekannte 2-Nitro-*p*-toluidin vom Schmp. 77.5°. Andererseits zeigt uns die Analyse, daß wir es mit einem Dinitroderivat zu tun haben. Folglich muß die eine der Nitrogruppen in den »Toluolsulfonylrest« eingeführt worden sein.

0.1465 g Sbst.: 14.3 ccm N (24°, 710 mm).

$C_{14}H_{13}O_6SN_3$. Ber. N 10.68 Gef. N 10.48

Das in Frage stehende Nitroderivat ist sogar in heißem Wasser unlöslich, unlöslich in kaltem Alkokol, wenig in heißem, in der Hitze löslich in Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die gleichzeitige Gegenwart der Acetyl- und Toluolsulfonylreste in Diacylderivaten das Molekul zu stabilisieren scheint, im Fall des *p*-Toluidins die Nitrogruppe in eine andere Stellung orientiert und gleichzeitig den Eintritt einer Nitrogruppe in den Toluolsulfonylrest veranlaßt.

Die Gegenwart von zwei Acetylgruppen im Molekül des *p*-Toluidins scheint im Gegenteil die Beständigkeit des Moleküls zu vermindern.

Im allgemeinen zeigt die Nitrierung der Diacylderivate im Vergleich mit derjenigen von Monoacylderivaten in ihrem Endresultat Verschiedenheiten, die, je nach den Nitroderivaten, die man zu erzielen wünscht, benutzt werden könnten.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

585. H. Rupe und A. Steinbach[1]): Über Curcumaöl. II. Oxydationsprodukte des Curcumons.

(Eingeg. am 21. November 1910; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. E. Benary.)

Um die Konstitution des Curcumons[2]) aufzuklären, wurde versucht, Oxydationsprodukte zu erhalten. Wir haben die verschiedensten Oxydationsmittel angewandt: Chromsäure, Persulfate, Wasserstoffsuperoxyd, Mercuriacetat usw., aber nur Permanganat führte insoweit zum Ziele, als es gelang, damit einen Einblick in die Struktur dieses Ketons zu erhalten.

5 g Curcumon (aus der Bisulfitverbindung) wurden unter Turbinieren bei 50° tropfenweise mit 4-proz. Permanganatlösung versetzt. Nach Verbrauch von 1050 ccm war die Oxydation beendigt; aus dem vom Braunstein abgesaugten und eingeengten Filtrat fiel beim Ansäuern ein feinpulveriger Niederschlag aus (2.2 g). Er bestand aus Terephthalsäure (der Methylester schmolz bei 140°). Da andere Oxydationsprodukte nach diesem Verfahren nur in sehr kleiner Menge entstanden, so wurde die Oxydation ohne Erwärmen fortgesetzt.

20 g Curcumon wurden mit 4-proz. Permanganatlösung auf der Maschine geschüttelt; nach Verbrauch von 3600 ccm (wozu im Winter 5—6 Tage nötig waren) verschwand die rote Farbe nicht, alles Curcumon war oxydiert. Unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure wurde nun Wasserdampf eingeleitet. Es destillierte ein gelbliches, angenehm riechendes Öl über. Man sättigte das Destillat mit Ammoniumsulfat, ätherte aus, trocknete über Chlorcalcium und destillierte nach dem Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck. Unter 11.5 mm ging ein farbloses Öl bei 109° über.

Der Körper konnte leicht als *p*-Tolyl-methyl-keton, $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$, erkannt werden. In alkoholischer Lösung gab er mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat ein Semicarbazon, das aus Methylalkohol in feinen, weißen Nadeln oder derben, glänzenden, nach dem Trocknen im Exsiccator kreidig weiß aussehenden Prismen erhalten wurde. Der Schmelzpuukt lag bei 204—205° (sehr langsames Erwärmen). Genau ebenso verhielt sich das Semicarbazon

[1]) Im Juni 1909 starb nach kurzer Krankheit in Nancy Hr. Alfred Steinbach, ein junger strebsamer Chemiker von großer Begabung und vorzüglichen Charaktereigenschaften. Durch den Tod dieses meines Privatassistenten ist die Weiterführung der Arbeit über Curcumon sehr verzögert worden.

[2]) Rupe, Vorläufige Mitteilung, diese Berichte 40, 4909 [1907]; erste Abhandlung: Rupe, Lucksch und Steinbach, diese Berichte 42, 2515 [1909].

des synthetischen *p*-Tolyl-methyl-ketons, der Schmelzpunkt des Gemisches war derselbe.

Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde zunächst durch Absaugen vom Braunstein befreit, auf dem Wasserbade bis zum Volumen von 1 l eingeengt und mit Phosphorsäure angesäuert. Als jetzt wieder mit Wasserdampf destilliert wurde, gingen nur flüchtige Fettsäuren über, dem Geruche nach hauptsächlich Essigsäure, daneben etwas Buttersäure oder Valeriansäure. Die nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat und Eindampfen gewonnenen Bariumsalze, aus denen beim Ansäuern sich keine feste oder wasserunlösliche Säure abschied, wurden vorläufig beiseite gestellt.

Der Destillationsrückstand wurde nochmals eingeengt, nach dem Erkalten schied sich ein Gemenge von Säuren in fester Form ab, das sich in kochendem Wasser mit Hinterlassung eines verhältnismäßig unbedeutenden Rückstandes löste. Dieser wurde als Terephthalsäure erkannt. Aus dem Filtrat schied sich ein Körper aus, der in der Hauptsache aus 2 Säuren, aus Terephthalsäure und einer Säure vom Schmp. 205° bestand. Die Trennung der beiden machte uns große Schwierigkeiten. Das Gemenge war in heißem Alkohol leicht, in heißem Aceton und Essigester schwieriger, in Benzol schwer löslich, aber eine vollkommene Reinigung war durch Umkrystallisieren nicht zu erreichen. Die Säure lieferte ein in hübschen Blättchen ausfallendes Calciumsalz, doch konnte daraus nur das Gemisch zurückerhalten werden. Wir vermuteten in der bei 205° schmelzenden Säure die zuerst von R. Meyer[1]) dargestellte *p*-Acetyl-benzoesäure, $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ (Acetophenon-*p*-carbonsäure), für die er den Schmp. 200° angibt. In der Tat gelang es, die Identität der beiden Säuren nachzuweisen. Unsere Verbindung gab nämlich, wenn man sie in mäßig verdünnter Natronlauge löste und mit etwas Benzaldehyd schüttelte, eine aus heißem Alkohol in schönen, strohgelben Nädelchen oder Blättchen krystallisierende Benzylidenverbindung vom Schmp. 232—233°. *p*-Acetyl-benzoesäure, die wir nach R. Meyer aus *p*-Cuminsäure darstellten — wir erhielten sie übrigens nie ganz frei von Terephthalsäure —, gab mit Benzaldehyd genau die gleiche Substanz; der Schmelzpunkt des Gemisches der beiden Benzylidenderivate war der oben angegebene.

Bei der Oxydation des Curcumons mit Permanganat wurden also mit Sicherheit nachgewiesen: Terephthalsäure, *p*-Tolyl-methyl-keton und *p*-Acetyl-benzoesäure.

Es wurde von uns des weiteren die Oxydation des Curcumons mit unterbromiger Säure durchgeführt. Eine Lösung von unterbromigsaurem Natrium aus 400 ccm Eiswasser, 60 g Natronlauge

[1]) Ann. d. Chem. **219**, 260.

von 31.5 % und 5.3 ccm Brom wurde mit 10 g reinem Keton während 8 Stunden in einer vor Licht geschützten Flasche kräftig geschüttelt. Nach Zugabe von einigen ccm Bisulfitlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und vom Bromoform abfiltriert. Es zeigte sich, daß dieses nicht unerhebliche Mengen Curcumon gelöst enthielt, das trotz lange fortgesetzten Schüttelns nicht mehr mit dem Hypobromit reagiert hatte. Zur Zerstörung des Bromoforms wurde deshalb 1 Stunde mit Natronlauge gekocht, dann ausgeäthert, der dunkle Äther mit etwas Phosphorsäure gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Durch Destillation wurde darauf reines Curcumon erhalten, von 3 Oxydationen (30 g Curcumon) wurden 12.3 g reines Keton zurückgewonnen.

Das Filtrat von Bromoform säuerten wir mit Phosphorsäure stark an und destillierten mit Wasserdampf. Langsam ging eine in Wasser etwas lösliche Säure über. Das Destillat (5 l) wurde mit Soda neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Dann machten wir wieder sauer und extrahierten gründlich im Extraktionsapparat mit Äther. Der Äther wurde über geglühtem Bittersalz getrocknet. Die nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibende Säure destillierte unter 11.5 mm bei 169—170°; das Destillat erstarrte allmählich zu einer krystallinischen Masse, die bei 33—34° schmolz. Wie die Analyse ergab, war aber die Säure noch nicht rein, sie fühlte sich auch immer etwas schmierig an. Zur vollkommenen Reinigung diente das Calciumsalz.

Wir neutralisierten genau mit verdünnter Natronlauge, versetzten mit Chlorcalciumlösung und saugten nach dem Stehen über Nacht den dicken, zum Teil krystallinischen Niederschlag scharf ab. Zum Umkrystallisieren diente uns ein Gemisch aus 2 Teilen Wasser und einem Teil Alkohol (in kochendem Wasser allein schmilzt das Salz, ohne sich recht zu lösen), kleine Mengen ungelöster, schmieriger Substanz wurden durch Filtration der heißen Lösung abgetrennt. Nach dem Erkalten krystallisierte das Salz in feinen, seidigen, verfilzten Nadeln aus. Das aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnene Produkt wurde nochmals umkrystallisiert.

Die aus diesem Salze erhaltene Säure destillierte unter 12 mm bei 168—170°, erstarrte sogleich zu einer harten, trocknen Krystallmasse von strahligem Gefüge und schmolz dann bei 33—34°, sie war jetzt vollkommen rein. Die Säure hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_2$, ist also in normaler Weise entstanden, indem die Gruppe $.CO.CH_3.$ des Curcumons ($C_{13}H_{18}O$) zu CO_2H oxydiert wurde.

0.1328 g Sbst.: 0.3644 g CO_2, 0.1007 g H_2O. — 0.1444 g Sbst.: 0.3952 g CO_2, 0.1116 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$.	Ber.	C 74.96,	H 8.39.
	Gef.	» 74.84, 74.82,	» 8.48, 8.64.

Diese Verbindung, der wir vorläufig den Namen »Curcumasäure« geben wollen, ist, mit Ausnahme von Wasser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß es schwierig ist, sie aus einem solchen krystallisiert zu erhalten. Aus einer sehr verdünnten, wäßrigen Lösung bildeten sich einmal nach langem Stehen mehrere zentimeterlange Spieße. Die Säure ist wie das Curcumon optisch-aktiv, eine 9.9-proz. alkoholische Lösung drehte im 1-dm-Rohr 2.51° nach rechts; $d^{20} = 0.8132$, also

$$[\alpha]_D^{20} = +31.15^{\circ}.$$

Wir halten es nicht für unwahrscheinlich, daß unsere Säure identisch ist mit der »Turmerinsäure« von Jackson und Menke[1]), welche diese Forscher bei der direkten Oxydation des Curcumaöls mit Permanganat seinerzeit erhalten haben. Sie geben der Säure die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_2$, der Schmp. 34—35°; die übrigen Eigenschaften, sowie das Verhalten des Calciumsalzes stimmen annähernd mit den von uns für die Curcumasäure gefundenen Tatsachen überein.

Calciumsalz.

Das oben beschriebene Calciumsalz enthielt, gerade so wie das »Calcium-Turmerat« von Jackson und Menke, 3 Mol. Krystallwasser, die man, wie auch Jackson und Menke fanden, nicht ohne Zersetzung entfernen kann.

0.3155 g Sbst. (lufttrocken): 0.0377 g CaO.

$(C_{12}H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$. Ber. Ca 8.42. Gef. Ca 8.54.

Aus dem Rückstande von der Wasserdampf-Destillation der Curcumasäure läßt sich in sehr kleiner Menge noch eine zweite Säure gewinnen. Man erhält sie durch erschöpfendes Extrahieren mit Äther, oft scheidet sie sich auch nach dem Erkalten im Destillierkolben als Harz ab; nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man den Körper in weißen Nadeln. Um ihn ganz rein zu bekommen, führt man die Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat in wäßriger Lösung in das Calciumsalz über und krystallisiert dieses aus Wasser um. Aus diesem Salze gewinnt man dann die Säure in prachtvollen, zentimeterlangen Spießen oder flachen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 150—151°. Sie ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in kaltem Alkohol, kochendem Wasser und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Eine größere Reihe von Analysen ergab im Mittel einen Gehalt von 68.6 % Kohlenstoff und 7.5 % Wasserstoff. Das stimmt annähernd auf die Formel $C_{12}H_{16}O_3$, welche 69.2 % Kohlenstoff und 7.7 % Wasserstoff verlangt. Dies wäre eine Curcumasäure, in der 1 H durch .OH ersetzt ist. Es war uns leider wegen der sehr geringen Mengen, welche wir von dieser Säure erhielten (20 g Curcumon lieferten etwa 0.25 g reine Verbindung), nicht möglich, ihre Konstitution aufzuklären. Beim Erwärmen mit Permanganatlösung liefert sie Terephthalsäure.

[1]) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1883, 215.

Um weitere Einblicke in die Konstitution der Curcumasäure und des Curcumons zu erhalten, haben wir die Säure mit Permanganat oxydiert. 4.5 g Curcumasäure wurden in Sodalösung unter Kühlung mit Eiswasser und häufigem Schütteln allmählich mit 400 ccm 4-prozentiger Permanganatlösung versetzt; die rote Farbe des Permanganats verschwand dann nicht mehr. Unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure wurden mit Wasserdampf 300 ccm Destillat übergetrieben; wir setzten dazu etwas Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich feine, gekreuzte Prismen ausgeschieden; ohne zu filtrieren ätherten wir aus. Aus der nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibenden Eisessiglösung wurde die Säure durch Abdampfen mit Methylalkohol entfernt; der feste Rückstand wurde aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Es schieden sich die glänzenden, nach dem Trocknen kreidig aussehenden Prismen des *p*-Tolyl-methyl-keton-Semicarbazons vom Schmp. 204—205° aus; der Schmelzpunkt des Gemisches mit Semicarbazon von synthetisch dargestelltem Keton war der nämliche.

Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde vom Braunstein abgesogen, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Langsam ging eine Säure über, die wir als unveränderte Curcumasäure erkannten. Dann wurde heiß filtriert und das Filtrat etwas eingedampft. Es schieden sich verfilzte Nadeln einer neuen Säure aus. Nach dem Absaugen neutralisierten wir genau mit Natronlauge und versetzten mit Chlorcalcium; das Calciumsalz fiel nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade als sehr fein verteilter, amorpher Niederschlag aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zersetzten wir das Salz mit Chlorwasserstoffsäure und ätherten die Säure aus. Sie krystallisiert aus heißem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in langen, sehr feinen, wollig verfilzten Nadeln vom Schmp. 226—228°. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich, in Petroläther schwer löslich. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_4$, doch stimmten die Analysen niemals ganz genau; zweifellos enthielt die Säure immer etwas Terephthalsäure beigemengt, von der wir sie auch vermittels Überführung in das Calciumsalz nicht ganz zu trennen vermochten. In der Tat konnten wir sowohl aus den Mutterlaugen des Calciumsalzes, als auch in der rohen Säure Terephthalsäure nachweisen.

0.1476 g Sbst.: 0.3471 g CO_2, 0.0675 g H_2O. — 0.1385 g Sbst.: 0.3257 g CO_2, 0.0752 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_4$.	Ber. C 64.87,	H 6.41.	
	Gef. » 64.12, 64.14,	» 6.04, 6.07.	

Bei der Bildung dieser Dicarbonsäure ist jedenfalls eine im Benzol zur Kette der Curcumasäure in *para*-Stellung befindliche Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert worden.

Auch die Titration der Säure stimmt aus dem oben angeführten Grunde nicht ganz, macht jedoch das Vorhandensein einer Dicarbonsäure zweifellos.

0.2178 g Sbst.: 20.26 ccm $^{1}/_{10}$-*n*. NaOH. Ber. 19.60 ccm.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese Dicarbonsäure identisch ist mit einer von Jackson und Menke bei der Oxydation des Curcumaöles oder der Turmerinsäure erhaltenen Säure $C_{10}H_{10}O_4$ oder $C_{10}H_{12}O_4$, der »Apoturmerinsäure«, für welche sie den Schmp. 221° angeben. Soweit die Eigenschaften dieser Säure beschrieben werden, stimmen sie gut mit denen unserer Säure überein.

Es sei noch erwähnt, daß wir bei der Oxydation der Curcumasäure mit Chromsäure in Eisessig oder mit Permanganat in Natronlauge als Hauptprodukt ebenfalls die oben beschriebene Säure erhielten.

Versucht man, aus den oben beschriebenen Oxydationsprodukten sich ein Bild zu machen von der Konstitution des Curcumons und der Curcumasäure, so ergibt sich Folgendes:

Im Curcumon liegt keine hydrocyclische Verbindung vor, sondern ein Derivat des Benzols mit zwei *para*-ständigen Seitenketten. Wir glaubten anfangs, die eine dieser Seitenketten sei die Gruppe $CH_3.CO.$, d. h. wir hätten es mit einem *para*-Derivat des Acetophenons zu tun. Aber diese Annahme mußte bald verlassen werden, denn sonst wäre die Entstehung des Ketons $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$ bei der Oxydation des Curumons so zu deuten, daß die in *para*-Stellung zur Gruppe $CH_3.CO.$ stehende Seitenkette C_5H_{11} zur $.CH_3$-Gruppe oxydiert wurde, und das erscheint ausgeschlossen. Die Gruppe .CO. des *p*-Tolyl-methyl-ketons sowohl als der *p*-Acetyl-benzoesäure ist jedenfalls erst während der Oxydation des Curcumons entstanden; der beste Beweis dafür ist die Tatsache, daß auch aus der Curcumasäure, in der ja keine Ketogruppe vorhanden ist, bei der Oxydation *p*-Tolyl-methyl-keton gebildet wird. Diese Ketoverbindungen entstehen vermutlich genau ebenso, wie die *p*-Acetyl-benzoesäuure aus *p*-Cuminsäure oder *p*-Oxyisopropyl-benzoesäure durch Oxydation nach R. Meyer[1]) erhalten wird:

$$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2 \longrightarrow CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow CO_2H.C_6H_4.CO(CH_3).$$

Zieht man ferner in Betracht, daß die in Frage stehenden Körper optische Aktivität, mithin also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, und daß wahrscheinlich dieses bei der Oxydation die

[1]) R. Meyer, loc. cit.

Gruppe :CO liefert, so ergeben sich für die Formel der Curcumasäure die drei folgenden Möglichkeiten:

I. $CH_3.\langle\ \ \rangle.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$

γ-Methyl-γ-(p)-tolyl-buttersaure,

II. $CH_3.\langle\ \ \rangle.CH(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$

α,β-Dimethyl-β-(p)-tolyl-propionsäure,

III. $CH_3.\langle\ \ \rangle.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$

Methyl-äthyl-(p)-tolyl-essigsäure.

Ersetzt man in diesen Säuren die Carboxylgruppe durch die Gruppe $.CO.CH_3$, so kommt man zu den entsprechenden Formeln des Curcumons.

Wir haben die Synthese dieser Säuren unternommen und werden bald darüber Mitteilung machen können

Basel, Universitätslaboratorium.

586. H. Rupe und H. Altenburg: Semicarbazid und cyclische Nitrosochloride.

(Eingeg. am 21. November 1910; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. E. Benary.)

Rupe und Keßler[1]) fanden kürzlich, daß die Gruppe :N.OH in aliphatischen Isonitrosoketonen unter Umständen leicht durch den Semicarbazonrest ersetzt werden kann. Es schien von Interesse zu sein, diese Reaktion auch auf andere, analog konstituierte Verbindungen auszudehnen; deshalb wurde von uns die Einwirkung von Semicarbazid auf cyclische Nitrosochloride, Nitrosite usw. studiert. In Folgendem soll über den ersten Teil dieser Untersuchung — über das Verhalten von Limonen-nitrosochlorid und Terpineol-nitrosochlorid — gegenüber Semicarbazid berichtet werden.

Bis-limonen-nitrosochlorid und Semicarbazid.

Die Reaktion zwischen Semicarbazid-Chlorhydrat und Bis-limonen-nitrosochlorid verläuft so, daß zuerst, nach Verwandlung des bimolekularen Körpers in das einfache Nitrosochlorid, Salzsäure abgespalten und, wie bei der Einwirkung von Alkalien, Carvoxim gebildet wird.

[1]) Rupe und Keßler, diese Berichte **42**, 4718 [1909].

Dann aber wird Hydroxylamin abgelöst und als Endprodukt entsteht Carvon. Arbeitet man von Anfang an mit freiem oder essigsaurem Semicarbazid (die Reaktion verläuft in diesem Falle allerdings nicht gut) oder neutralisiert man nachträglich noch, so erhält man Carvon-oxim und reichlich Carvon-semicarbazon.

10 g Bis-limonen-nitrosochlorid (gewöhnlich wurde die *d*-β-Verbindung vom Schmp. 105—106° angewandt) wurden mit 100 ccm Alkohol und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 8 g Semicarbazidchlorhydrat eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten neutralisierte man mit Bicarbonat und destillierte mit Wasserdampf. Das übergehende Öl wurde beim Stehen in der Kälte fest; nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der Körper, der schöne glänzende Nadeln oder kleine Prismen bildete, der Schmp. 70—71°. Es war also Carvoxim; der Mischschmelzpunkt mit Carvoxim aus Carvon war derselbe.

0.1535 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{10}H_{15}NO$. Ber. N 8.51. Gef. N 8.79.

Aus dem Rückstande von der Wasserdampf-Destillation schied sich nach dem Erkalten eine Krystallmasse ab; wir trockneten sie auf Ton und krystallisierten aus Alkohol um. Die farblosen Prismen schmolzen bei 140—141°; dies ist der Schmelzpunkt des von Rupe und Dorschky[1]) aufgefundenen niedrig schmelzenden, zweiten Carvon-semicarbazons (141—142°), mit dem es sich in der Tat als identisch erwies.

Bei einem zweiten Versuche wurde sogleich, ohne vorher zu neutralisieren, mit Wasserdampf destilliert. In reichlicher Menge ging ein Öl über, das durch Siedepunkt (114° unter 18 mm, 227—228° unter Atmosphärendruck) sowie durch sein Oxim und Semicarbazon als Carvon erkannt wurde.

Schließlich setzten wir auch einen Versuch mit nur einem Mol.-Gew. Semicarbazid-Chlorhydrat an und neutralisierten vor dem Destillieren mit Wasserdampf mit Natriumbicarbonat. Auch hier ging mit dem Wasserdampf Carvoxim über, während im Rückstande Carvon-semicarbazon vom Schmp 141° zurückblieb.

Bis-terpineol-nitrosochlorid und Semicarbazid.

Auch Bis-terpineol-nitrosochlorid verhält sich Semicarbazid gegenüber wie beim Behandeln mit Alkalien. Wallach[2]) erhielt durch Behandeln des Terpineol-nitrosochlorids mit Natriummethylat das Oxim eines Oxy-dihydrocarvons vom Schmp. 133—134°, die Hydrolyse zum Keton selbst gelang nicht. Vor kurzem gelangte Cusmano[3]) zu demselben Oxim durch Erwärmen des Pinen-isonitraminoxims.

15 g Terpineol-nitrosochlorid wurden in 125 ccm Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 7 g Semicarbazidchlorhydrat eine

[1]) Diese Berichte **39**, 2112 [1906].

[2]) Ann. d. Chem. **345**, 128. [3]) Chem. Zentralbl. **1910**, II, 388.

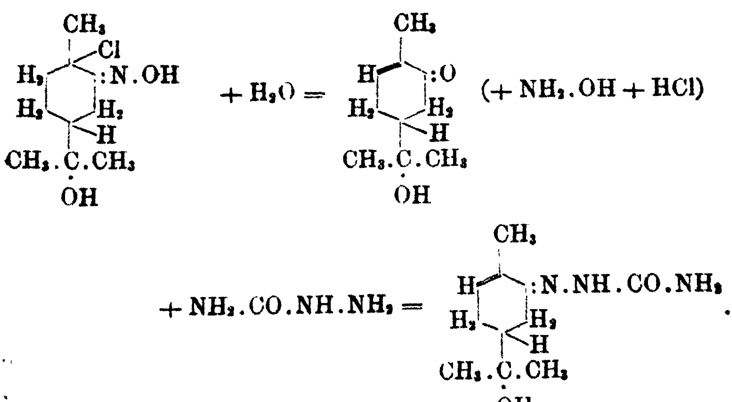
Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert; das übergehende Öl, das unter 15 mm bei 105—107° destillierte, wurde fest und schmolz dann bei 35°, war also Terpineol. Der Rückstand von der Destillation wurde auf dem Wasserbade etwas eingeengt; es schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 176° schmolzen. Die Verbindung war identisch mit dem Semicarbazon des von Rupe und Schlochoff[1]), sowie von Knoevenagel und Samel[2]) durch Addition von Wasser an Carvon dargestelten 8-Oxy-dihydrocarvons.

0.1312 g Sbst.: 0.2816 g CO_2, 0.1090 g H_2O. — 0.1176 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 734 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_3$. Ber. C 58.63, H 8.51, N 18.70.
Gef. » 58.55, » 9.17, » 18.75.

Das Oxim dieses Oxydihydrocarvons zeigte den Schmp. 114° (Knoevenagel und Samel 112.5—114°). Da das Wallachsche Oxim bei 133—134° schmilzt, so gibt es offenbar 2 isomere Oxydihydrocarvone. Auch in unserem Falle machte die Abspaltung von Semicarbazid Schwierigkeiten, so daß die Isolierung des Ketons in reinem Zustande nicht gelang.

Der Übergang zum Oxydihydrocarvon verläuft also folgendermaßen (der Einfachheit halber ist die monomolekulare Formel gewählt):



Erwärmt man Terpineol-nitrosochlorid mit Semicarbazidsalz bei Gegenwart von Kaliumacetat, so erhält man fast kein Terpineol, dagegen neben reichlichen Mengen des Semicarbazons etwas Hydrazodicarbonamid.

---

[1]) Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1719 [1905].
[2]) Knoevenagel und Samel, diese Berichte 39, 677 [1906].

Bis-limonen-nitrosochlorid und Magnesium.

Läßt man auf 5 g Limonen-nitrosochlorid, gelöst in 50 ccm absolutem Äther, 1 g Magnesiumfeile einwirken, so erfolgt eine ziemlich lebhafte Reaktion, die man schließlich durch Erwärmen zu Ende führt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure wird die Ätherschicht abgehoben und über Glaubersalz getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand, ein harziges Öl, wurde beim Stehen im Vakuumexsiccator allmählich krystallinisch. Die weißen Blättchen zeigten nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisien aus Alkohol den Schmp. 71—72°, sie waren identisch mit Carvoxim. 0.5 g, in 10 ccm Alkohol gelöst, drehten das polarisierte Licht um 2.04° nach links.

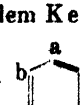
Die Einwirkung des Magnesiums auf Limonen-nitrosochlorid beruht demnach lediglich auf einer Abspaltung von Chlorwasserstoff. Da man von einem rechtsdrehenden Limonen ausgegangen war, ist hier, wie bei der Abspaltung mit Alkalien, ein Wechsel der Drehung erfolgt.

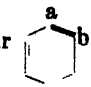
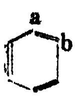
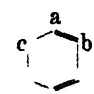
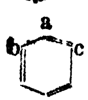
Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Pinen-nitrosochlorid, Terpinen- und Phellandren-nitrosit wird demnächst berichtet werden.

537. A. Wohl: Über Estersäuren und Amidsäuren der Isophthalsäure-Reihe, ein Beitrag zur Frage der Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 am Benzolkern.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 28. November 1910.)

Die Tatsache, daß statt der zwei nach dem Kekuléschem Benzolschema erwarteten *ortho*-Verbindungen stets nur eine darstellbar ist, wird neuerdings meist im Sinne der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen, also dahin gedeutet, daß am Benzolkern überhaupt nicht paarweise gegen einander abgesättigte, freie Affinitäten (gesonderte Doppelbindungen) vorlägen, sondern auf Grund der besonderen Symmetrie des Systems alle 6 freien Valenzen sich gegenseitig neutralisieren (Statischer Ausgleich von mehr als 2 freien Affinitäten.) Dafür sind gewichtige, aber keineswegs andere Auffassungen ausschließende Gründe vorgebracht worden. Insbesondere bietet die Beziehung zum Tautomerieproblem eine zweite und, soweit sich nach bisherigen Erfahrungen übersehen läßt, zunächst gleichberechtigte Deutung der Tatsachen. Zwar entsprechen die beiden nach dem Kekuléschen Schema denkbaren *ortho*-Verbindungen  und  nicht ganz dem typischen Fall der Tautomerie, denn es handelt sich ja

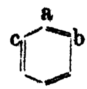
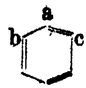
nicht um einen Platzwechsel von Wasserstoff, sondern um die Stellungsbeziehung anderer, im allgemeinen schwerer beweglicher Gruppen; aber ein Blick auf das dem vorigen gleichwertige Formelpaar  und  zeigt, daß hier uberhaupt kein Platzwechsel von Atomen oder Atomgruppen, sondern nur eine Verschiebung freier Affinitäten (dynamische Änderung des Affinitätsausgleichs bei einem Reaktionsvorgang) erforderlich ist, die ebenso leicht, wenn nicht leichter erfolgen wird, als der Übergang typischer tautomerer Formen ineinander, bei dem die Wasserstoff-Verschiebung noch dazu kommt. Insbesondere ist der Übergang in die jedesmal stabilste Form am ehesten zu erwarten, wenn die Besetzung der Stellen a oder b durch andere Substituenten einen Eingriff in den Benzolkern erfordert[1]). Das aber ist ausnahmslos der Fall gewesen bei den bisherigen Versuchen zur experimentellen Prüfung der Frage, ob sich hier im festen Zustande[2]) gesonderte, durch Schmelzpunkt oder Krystallform unterscheidbare Formen auffinden lassen, sei es, daß unmittelbar die Form  in  oder, was auf dasselbe hinauskommt,  in  übergeführt wurde[3]).

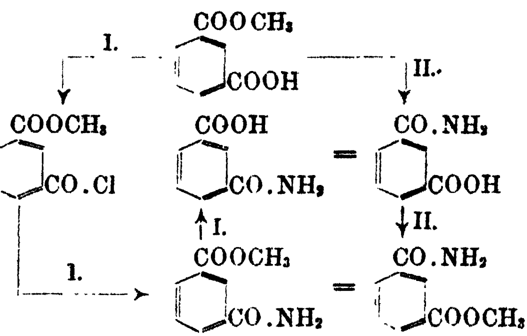
Unter diesen Umständen erschien es nicht ohne Interesse, die Frage nach der Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 am Benzolkern noch einmal aufzunehmen und Vorgänge zur Prüfung heranzu-

[1]) Das entspräche ganz der bekannten Erfahrung, daß Racemisation wie Waldensche Umkehrung gerade dann begünstigt sind, wenn Reaktionen vorliegen, bei denen Änderung der Atombindung unmittelbar am asymmetrischen Kohlenstoffatom erfolgt.

[2]) Von vornherein ausgeschlossen erscheint eine Unterscheidung im flüssigen oder gelösten Zustande, wie sie bei Enol- oder Ketoformen auf Grund der Verschiedenheit physikalischer Daten oder chemischer Umsetzungen möglich ist. Der Fall liegt also ähnlich wie bei der »virtuellen« Tautomerie v. Pechmanns (Formazylverbindungen, Diazoaminoverbindungen usw.; diese Berichte 28, 876 [1895])

[3]) Lit. bei Nölting, Uber die Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 im Benzolkern, diese Berichte 37, 1015 [1904].

ziehen, bei denen die Formen  in  ohne Eingriff in den Benzolkern, also derart übergeführt werden, daß sich nicht das unmittelbar an den Kern geknüpfte Atom ändert, sondern nur die an dieses gebundenen weiteren Atome, die die Verschiedenheit von a und c bedingen. Dieser Fall ließ sich verwirklichen, indem an der Isophthalsäure bezw. substituierten Isophthalsäuren die folgenden Umwandlungen vollzogen wurden, wobei in der ersten Formel die Lage der doppelten Bindung naturgemäß willkürlich eingezeichnet ist:



Die so gekennzeichnete Reaktionsfolge wurde an der Isophthalsäure, 2.1.3-Nitro-isophthalsäure und 2.1.3-Oxy-isophthalsäure durchgeführt; die erhaltenen Amidester und Amidsäuren zeigten in allen Fällen vollkommene Übereinstimmung der Eigenschaften. Mangels einer theoretischen Grundlage für die Bedingungen etwaiger Desmotropie waren die geprüften drei Verbindungsreihen nur nach dem zufälligen Gesichtspunkt der Zugänglichkeit ausgewählt worden. Es wird also die Zahl der Beispiele unter Anwendung anderer, symmetrisch verteilter Substituenten noch vermehrt werden müssen, um den Einwand des jedesmaligen Übergangs in die stabilste Form innerhalb der Grenzen des experimentell Prüfbaren mit einiger Sicherheit auszuschließen.

Die Ergebnisse an der Oxyisophthalsäure bieten auch unabhängig von den dargelegten theoretischen Gesichtspunkten einiges Interesse, weil hier, wohl durch sogenannte sterische Behinderung der direkten Methylierung der Phenolgruppe, das Auftreten einer β-Lactonverbindung begünstigt wird, während sich eine solche in der Salicylsäure-Reihe bisher nicht hat nachweisen lassen (Meyer-Jacobson II, 1, 631). Prinzipiell kann man daraus schließen, daß die sogenannte sterische Behinderung zwar dem Herantreten eines anderen Mols an

die geschützte Gruppe (der primären Additionsphase) entgegenwirkt, weil die Nebenvalenzen dieser Gruppe durch die Nebenvalenzen benachbarter Substituenten bereits abgesättigt sind, nicht aber intramolekulare Umsetzungen behindert [1]).

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von E. Nagelschmidt.)

1. Isophthalsäure.

Zu dem in absolutem Methylalkohol heiß gelösten Dimethylester [2]) gießt man unter Umschwenken allmählich die auf ein Carboxyl berechnete Menge methylalkoholischen Natrons (1 Mol. Na + 1 Mol. H_2O in abs. $CH_3.OH$; an $CH_3.OH$: 7—8 ccm auf 1 g Ester) und erhitzt 2—3 Stunden auf dem Wasserbade. Dabei scheidet sich in geringer Menge Natriumsalz der Isophthalsäure aus, das am besten noch heiß vom Hauptreaktionsprodukt durch Filtrieren getrennt wird. Die methylalkoholische Lösung gießt man in viel Wasser, entfernt durch gründliches Ausäthern geringe Reste unveränderten Neutralesters und säuert nun durch vorsichtiges Zugießen kleiner Portionen Salzsäure allmählich an. Zuerst fällt als schneeweiße Masse fast reiner Monoester aus, später ist das Produkt durch Isophthalsäure stark verunreinigt, von der es durch Umkrystallisieren kaum getrennt werden kann. Aus viel Methylalkohol, Aceton oder Wasser krystallisiert der Isophthalsäure-monomethylester in zarten, zu Sternen vereinigten Nadeln vom Schmp. 193°.

0.1801 g Sbst. verbraucht 10 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH. Ber. 10 ccm KOH.

0.1604 g Sbst.: 0.3512 g CO_2, 0.0683 g H_2O.

$C_9H_8O_4$. Ber. C 59.98, H 4.48.
Gef. » 59.72, » 4.76.

Ausbeute an reinem Monoester bis 30%; der durch Isophthalsäure stark verunreinigte Rest wird am besten wieder auf Dimethylester verarbeitet.

Isophthalsäure-monomethylester-chlorid (Weg I).

Nach kurzem Erwärmen mit ca. der fünffachen Gewichtsmenge frisch destilliertem Thionylchlorid [3]) löst sich die Estersäure unter starker Salzsäure- und Schwefligsäure-Entwicklung auf. Man destilliert

[1]) vergl. dazu v. Pechmann, diese Berichte 31, 501 [1898].

[2]) Ann. d. Chem. 166, 340 [1873]; Wien. Monatsh. 22, 437 [1901] aus dem Säurechlorid; bequemere Darstellung: 4-stündiges Kochen mit 5 Gewichtsteilen Methylalkohol unter Zugabe von 10 Vol.-Proz. konzentrierter Schwefelsäure. Ausbeute 70% der Theorie.

[3]) Vergl. Hans Meyer, Monatsh. f. Chem. 22, 415 [1901].

das unverbrauchte Thionylchlorid bei Wasserbad-Temperatur im Vakuum ab, löst den nach starker Kühlung erstarrten Rückstand in viel Petroläther, filtriert rasch in einen sorgfältig getrockneten Erlenmeyer-Kolben, den man zweckmäßig noch mit Petroläther benetzt und stellt das verschlossene Gefäß in ein Kältegemisch. Die gegen Feuchtigkeit sehr empfindliche Verbindung stellt rosettenförmige Krystalle dar, die zur Analyse nochmals umgelöst und im Vakuumexsiccator von Petroläther befreit wurden.

0.1436 g Sbst.: 0.1022 g AgCl.

$C_9H_7O_3Cl$. Ber. Cl 17.86. Gef. 17.60.

Isophthalsäure-monomethylester-amid (Weg I).

Gießt man das in Petroläther klar gelöste, eben beschriebene Säurechlorid oder auch das Rohprodukt nach dem Verjagen des Thionylchlorids in gekühltes, konzentriertes wäßriges Ammoniak, so fällt sofort das Säureamid aus; mit Wasser gewaschen und aus viel Methylalkohol oder Aceton umkrystallisiert, gekreuzte, feine Nadeln, Schmp. 148.5°.

0.1652 g Sbst.: 0.3678 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.1464 g Sbst.: 10.2 ccm N (16.6°, 738.5 mm.)

$C_9H_9O_3N$. Ber. C 60.30, H 5.06, N 7.84.
Gef. » 60.72, » 5.32, » 7.97.

Isophthalsäure-monoamid (Weg I).

3.58 g Amidester in 25 ccm Methylalkohol heiß gelöst, wurden mit 0.46 g Natrium und 0.36 g Wasser in 15 ccm Methylalkohol unter Umschütteln allmählich versetzt und 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die heiß filtrierte Lösung liefert beim Erkalten und allmählichen Verdunsten des Alkohols das Natriumsalz. Aus der Lösung des Salzes in Wasser fällt Salzsäure die Amidsäure, die, aus viel heißem Wasser und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert, Nadeln, Sternchen oder kurze Stäbchen vom Schmp. 280° bildet.

0.3269 g Sbst.: 24.5 ccm N (19.7°, 736 mm).

$C_8H_7O_3N$. Ber. N 8.50. Gef. N 8.46.

0.1651 g Sbst. verbraucht 10 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH. Ber. 10 ccm KOH.

Isophthalsäure-monamid (Weg II).

3 g Estersäure werden in 10 ccm wäßrigem und 20 ccm methylalkoholischem Ammoniak (in der Kälte gesättigt) gelöst. Nach 3—4 Tagen läßt man Alkohol und Ammoniak verdunsten, löst den Rückstand (Gemisch von Ammoniumsalz und freier Amidsäure, die aus dem Salz durch Abgabe von Ammoniak beim Verdunsten entstanden

ist) in Wasser und fällt die Amidsäure mit verdünnter Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser, schließlich aus Methylalkohol, Nadeln, Sternchen oder kurze Stäbchen vom Schmp. 280°.

Eine Probe mit der durch Halbverseifung erhaltenen Amidsäure verrieben, schmilzt an dem gleichen Thermometer ebenfalls genau bei 280°.

0.2022 g Sbst.: 16.0 ccm N (19.2°, 743 mm).

$C_8H_7O_3N$. Ber. N 8.50. Gef. N 9.04.

Isophthalsäure-monomethylester-amid (Weg II).

Die Amidsäure wurde in Methylalkohol gelöst, mit der berechneten Menge Kaliummethylat versetzt, der Alkohol im Vakuumexsiccator abgedunstet und das trockne, fein gepulverte Kaliumsalz, 2 g, mit 5 g Dimethylsulfat [1]) kurze Zeit geschüttelt; schließlich verdünnt man noch mit 10 g Benzol und führt die Reaktion durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende.

Aus der heiß filtrierten Benzollösung scheidet sich das methylierte Produkt krystallinisch aus und wird zur Reinigung nochmals aus Methylalkohol umgelöst.

Schmelzpunkt und Krystallform stimmen mit dem auf anderem Wege dargestellten Esteramid genau überein, die gemischten Substanzen weisen an dem gleichen Thermometer ebenfalls den Schmp. 148.5° auf.

Isophthalsäure-monoäthylester.

Die wie der Monomethylester dargestellte Verbindung krystallisiert weniger leicht. Schmelzpunkt des Rohproduktes 130°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Wasser 115—117°.

0.1941 g Sbst.: 10 ccm $^1/_{10}$-n. KOH. Ber. 10 ccm KOH.

0.1601 g Sbst.: 0.3640 g CO_2, 0.0806 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.83, H 5.20.

Gef. » 62.00, » 5.63.

2. 2.1.3-Nitro-isophthalsäure

wurde nach den Angaben Huisingas [2]) durch Oxydation aus dem entsprechenden Nitro-xylol, das die »Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse« (Thann i. E.) in den Handel bringt, hergestellt.

[1]) Ullmann, Ann. d. Chem. 327, 104, 120 [1903]; Graebe, Ann. d. Chem. 340, 207, 244 [1905].

[2]) Rec. trav. chim. Pays-bas 27, 268 [1908].

Bei Anwendung 10-prozentiger Kaliumpermanganatlösung in geringem Überschuß, der noch die berechnete Menge Kalilauge zugesetzt wurde, so daß das Alkali des Permanganats als Überschuß wirksam war, ging die Reaktion auf dem Wasserbade, bei andauerndem Turbinieren schon nach 10—15 Stunden zu Ende. Aus der schwach grünlichen Lösung fällt man durch vorsichtiges Neutralisieren mit Salzsäure zuerst geringe Mengen eines verunreinigten Produktes und trennt diese durch Filtrieren von der Hauptmenge. Aus der nunmehr sauer gemachten, wasserhellen Lösung scheidet sich ganz reine Nitroisophthalsäure in mikroskopischen Nadeln ab. Eine Probe wurde aus Wasser und nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei derbere, kurze Stäbchen von der Form rhombischer Prismen entstehen; Schmp. 315° (Huisinga fand 300°)[1].

Beim Titrieren wird die für zwei Carboxyle berechnete Menge Alkali verbraucht; aus 30 g Nitroxylol erhält man 20—25 g Säure.

2.1.3-Nitro-isophthalsäure-dimethylester,

durch mehrstündiges Kochen der Säure mit der 5—6-fachen Gewichtsmenge absoluten Methylalkohols und 10 Volumprozent konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in feinen Nadeln ab. In Petroläther so gut wie unlöslich, wird er am besten aus Methylalkohol oder viel heißem Wasser umkrystallisiert, Schmp. 135°.

0.2978 g Sbst.: 15.7 ccm N (22.1°, 744.5 mm).

$C_{10}H_9O_6N$. Ber. N 5.82. Gef. N 5.97.

Nitro-isophthalsäure-monomethylester.

Zur Halbverseifung wird der Dimethylester in absolutem Methylalkohol gelöst (auf je 1 g Ester ca. 15 ccm $CH_3.OH$), in der Siedehitze allmählich mit der für ein Carboxyl berechneten Menge Natron (1 Mol. Na + 1 Mol. H_2O in absolutem $CH_3.OH$) versetzt und noch ca. zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Die klare Lösung gießt man in Wasser, äthert den in feinen Nadeln sich abscheidenden unveränderten Dimethylester aus, verjagt noch auf dem Dampfbade den in Lösung zurückgebliebenen Äther und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an.

Das Verseifungsprodukt scheidet sich bei guter Kühlung gleich zu ca. 50% in Form haarfeiner Nadeln ab. Aus heißem Wasser Nadeln, aus Methylalkohol (sehr leicht löslich) im Kältegemisch rhombische Blättchen, Schmp. 197°; beim Titrieren wird die einem Carboxyl entsprechende Menge $^1/_{10}$-n. Kalilauge verbraucht.

---

[1]) Das beim vorsichtigen Ansäuern zuerst ausgefallene Produkt schmolz allerdings auch bei 300°.

0.3308 g Sbst.: 18.2 ccm N (20.5°, 748 mm).

$C_9H_7O_6N$. Ber. N 6.24. Gef. N 6.31.

Chlorid des Monoesters (Weg I)

wurde wieder mit Hilfe von Thionylchlorid dargestellt; schwach gefärbter fester Körper, der bei kurzem Stehen an der Luft keine Veränderung zeigt; aus Benzol quadratische Blättchen, bei Zusatz von Petroläther zu der warmen Lösung feine Nadeln oder Rosetten, Schmp. 121°.

0.2412 g Sbst.: 0.1404 g AgCl.

$C_9H_6O_5NCl$. Ber. Cl 14.56. Gef. Cl 14.40.

Amidester (Weg I)

Das feste Chlorid wird in viel konzentriertem wäßrigem Ammoniak kurze Zeit stehen gelassen. Die Reaktion verläuft, ohne daß sich das Chlorid merklich löst.

Aus Methylalkohol lange, feine Nadeln, Schmp. 190—191°.

0.2669 g Sbst.: 29.7 ccm N (20.2°, 738 mm).

$C_9H_8O_5N_2$. Ber. N 12.53. Gef. N 12.59.

Nitro-isophthalsäure-monoamid (Weg I).

1.1207 g Amidester, 0.1102 g Na, 0.09 g H_2O, in 30 ccm absolutem Methylalkohol; nach ca. zweistündigem Erhitzen am Rückflußkühler gießt man die klare Lösung in Wasser, trennt durch Ausäthern vom unveränderten Amidester und säuert mit Salzsäure an; nach kurzem Stehen im Vakuumexsiccator scheidet sich die Amidsäure in mikroskopischen Krystallen ab. Aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser, Stäbchen oder viereckige kleine Tafeln, Schmp. 252°; beim Titrieren wird genau die für ein Carboxyl berechnete Menge $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge verbraucht.

Nitro-isophthalsäure-monoamid (Weg II).

Aus 6 g Estersäure und 60 ccm halb wäßriger, halb methylalkoholischer, kalt gesättigter Ammoniaklösung; wird nach 3-tägigem Stehen im verschlossenen Gefäß an der Luft Ammoniak und Alkohol zum größten Teil verdunstet, so scheiden sich mikroskopische Nadeln ab, auch in heißem Wasser schwer löslich, leichter in Aceton und Methylalkohol. Aus Methylalkohol durch Versetzen der noch heißen Lösung mit etwa der gleichen Menge Wasser, derbe Stäbchen oder viereckige Täfelchen, Schmp. 252°.

0.2101 g Sbst. verbraucht 10 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH. Ber. 10 ccm KOH.

0.2405 g Sbst.: 27.9 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_8H_6O_5N_2$. Ber. N 13.36. Gef. N 13.40.

Die durch Umwandlung an verschiedenen Carboxylen dargestellten Körper haben an demselben Thermometer genau denselben Schmelzpunkt, den auch die zusammen verriebenen Proben beider Substanzen besitzen.

Amidester aus der Amidsäure (Weg II).

Das trockne, fein gepulverte Kaliumsalz wird mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge Dimethylsulfat einige Zeit geschüttelt, dann mit 8 Teilen Benzol verdünnt, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich fächerförmig gruppierte Stäbchen aus. Aus Methylalkohol lange Nadeln. Schmp. 190—191°. Der Mischschmelzpunkt mit dem über das Chlorid dargestellten Amidester liegt ebenfalls genau bei 190—191°, auch diese Körper sind also gleich.

3. 2.1.3-Oxy-isophthalsäure.

Zur Darstellung des Oxy-isophthalsäure-monomethylesters läßt man nach Hähle[1]) im Autoklaven, bei 150°, überschüssige Kohlensäure[2]) auf das trockne Natriumsalz des Salicylsäure-methylesters einwirken. Die glatte Trennung der entstandenen Estersäure von einem höher schmelzenden Produkt, das anfangs für Oxyisophthalsäure gehalten wurde, sich dann aber als Salicylsäure erwies, bot einige Schwierigkeiten. Es zeigte sich jedoch, daß beim Umfällen der Estersäure mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak in ätherischer Lösung der in fester Form ausgeschiedene Teil nur geringe Beimengungen an Salicylsäure enthält, weil deren leicht lösliches Ammoniumsalz mit der zweiten Hälfte der Estersäure flüssig ausfällt. In der Folge wurde darum auf diese verunreinigte zweite Portion verzichtet und nur das feste Salz für sich weiter verarbeitet. Der nach wiederholtem Umfällen mit Salzsäure freigemachte saure Ester ist gegen Verseifung recht unempfindlich; zur weiteren Reinigung wurde er aus heißem Wasser umgelöst und dann in Acetonlösung, der man noch warm etwas Petroläther zufügt, zur Krystallisation hingestellt.

0.2107 g Sbst.: 0.4254 g CO_2, 0.0773 g H_2O.

$C_9H_8O_5$. Ber. C 55.08, H 4.11.

Gef. » 55.06, » 4.10.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **44**, 6 [1891].

[2]) Die Kohlensäure wird am besten durch ein Einlaßventil an dem angebohrten Autoklavendeckel direkt eingeleitet. Will man im Autoklaven auf einmal größere Massen verarbeiten, so erweist sich zur Vergrößerung der Oberfläche eine etagenförmige Einlage von 3—4 Blechtellern als vorteilhaft. Bei nicht absolut dichten Autoklaven empfiehlt es sich auch, den Versuch länger als 24 Stunden gehen zu lassen und dazwischen die zusammengebackenen Massen in einer Reibschale nochmals zu pulvern.

Monoamid der Oxy-isophthalsäure (Weg II)[1]).

5 g Monomethylester in 100 ccm halb wäßrigem, halb methylalkoholischem Ammoniak gelöst und nach einigen Tagen in einer Krystallisierschale langsam verdunstet, liefert sehr gut ausgebildete Prismen eines Ammoniumsalzes, leicht löslich in warmem Wasser; beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Salzsäure fällt die Amidsäure aus. Aus der ammoniakalischen Mutterlauge erhält man beim Ansäuern ein weniger reines Produkt. Aus heißem Wasser oder aus viel Methylalkohol umkrystallisiert, Nadeln, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Die wäßrige wie die methylalkoholische Lösung zeigt in starker Verdünnung rötlich-blaue Fluorescenz; mit Eisenchlorid bekommt man eine weinrote Färbung.

0.4269 g Sbst.: 28 8 ccm N (18.0°, 750 mm).

$C_8H_7O_4N$. Ber. N 7.75. Gef. N 7.81.

Amidester durch Methylieren der Amidsäure.

Molekulare Mengen Amidsäure und Kaliummethylat, beide in Methylalkohol wurden zusammengegossen und die Lösung im Vakuumexsiccator verdunstet, dann 1 g des trocknen Kaliumsalzes mit 5 g Dimethylsulfat einige Zeit geschüttelt und nach dem Verdünnen mit 10 g Benzol noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich bald der Amidester aus, das Produkt ist aber erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren einheitlich. Aus heißem Wasser oder Methylalkohol kleine Nadeln oder derbe Stäbchen vom konstanten Schmp. 185°; Analyse siehe weiter unten.

Versuche zur Darstellung des Esterchlorids (Weg I).

1. Mit Thionylchlorid.

Hans Meyer hat bei seinen systematischen Arbeiten mit Thionylchlorid auch an aromatischen Oxysäuren Erfahrungen gesammelt[2]), die hier Anwendung fanden. Trotz äußerster Vorsicht wirkte aber Thionylchlorid bei dieser Estersäure nicht chlorierend, sondern nur wasserabspaltend. Die fein gepulverte Ausgangssubstanz löst sich leicht in Thionylchlorid. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird eine deutliche Reaktion eingeleitet, die unter Schwefligsäure- und Salzsäure-Entwicklung in wenigen Minuten zu Ende gelangt. Um jedes Überhitzen zu vermeiden, haben wir das überschüssige

[1]) Hier vorausgenommen wegen des komplizierten Verlaufs der Säurechlorid-Darstellung nach Weg I.

[2]) Monatsh. f. Chem. 22, 429 [1901].

Thionylchlorid im Vakuumexsiccator verjagt. Als Reaktionsprodukt bleibt dann eine stark aufgeblähte Substanz zurück, die nicht direkt umkrystallisiert werden konnte, sich auch durch wiederholtes Umfällen mit Äther, Petroläther usw. aus Benzol- oder Acetonlösung nur unvollkommen reinigen läßt.

Das so erhaltene weiße Pulver zeigt in wäßriger Acetonlösung beim Zutropfen von Ferrichloridlösung keine Farbenreaktion, die Phenolgruppe ist also nicht mehr frei. Mit Kali gekocht und dann angesäuert, ergibt die Lösung Oxyisophthalsäure. Es liegt darum die Vermutung nahe, daß unter der Einwirkung von Thionylchlorid aus dem Molekül der Estersäure Wasser abgespalten wurde, wodurch ein dem Salicyliden entsprechendes polymolekulares Anhydrid entsteht:



Die gefundenen Analysenzahlen stimmen damit überein, wenn man in Betracht zieht, daß die Werte durch Spuren von anhaftendem Halogen um ein Geringes verschoben sind.

0.1468 g Sbst : 0.3242 g CO_2, 0.0501 g H_2O. — 0.1914 g Sbst.: 0.0065 g Ag Cl.

$C_9H_6O_4$. Ber. C 60.66, H 3.40, Cl 0.00.
Gef. » 60.23, » 3.81, » 0.84.

Die Verbindung bläht sich bei ca. 150° auf, zeigt aber keinen scharfen Schmelzpunkt.

2. Mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid.

Die von Emil Fischer entdeckte Methode, die beim Chlorieren von Aminosäuren [2]) wie in anderen Fällen [3]) so ausgezeichnete Dienste geleistet hat, führte hier nicht zum Ziele. Der Monomethylester der Oxyisophthalsäure löst sich sowohl bei Zimmertemperatur wie bei 0° in Acetylchlorid bei Zugabe des Phosphorchlorids ziemlich rasch auf, wobei unter Salzsäure-Entwicklung deutliche Reaktion eintritt. Wurde die klare Lösung im Vakuumexsiccator verdunstet, der zurückgebliebene feste oder sirupartige Körper auf Ton gestrichen und über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, so hinterblieb ein Gemisch von unverändertem Ausgangsmaterial und einem chlorfreien Körper, der durch Behandeln mit heißem Benzol von der darin leicht löslichen Estersäure getrennt, aus Aceton-Petroläther körnige kleine Krystalle bildet, die in Form, Schmelzpunkt (ca. 142—144°) und anderen Eigen-

[1]) Kraut; Auschütz, Ann. d. Chem. 278, 77 [1893].
[2]) Diese Berichte 38, 612 [1905] [3]) Diese Berichte 43, 666 [1910].

schaften mit dem weiter unten besprochenen Säureanhydrid der Acetylverbindung der Estersäure identisch erscheinen.

3. Mit Phosphorpentachlorid (Weg I)

gelingt es, das Esterchlorid darzustellen; doch muß man auf seine Isolierung in reinem Zustande verzichten, da es weder durch Vakuumdestillation, noch durch Ausfrierenlassen oder Petrolätherfällung gelingt, das entstandene Phosphoroxychlorid ohne weitere Veränderung der Reaktionsmasse zu entfernen. Ob hier doch eventuell zum Teil ein Eingriff des entstandenen Phosphoroxychlorids in die Phenolgruppe[1]) eingetreten ist, muß die weitere Untersuchung zeigen.

Man vereinigt in einem trocknen Kölbchen unter kräftigem Umschütteln genau molekulare Mengen Estersäure und fein gepulvertes Phosphorpentachlorid. Es tritt bald Reaktion ein, und durch das aufgesetzte Chlorcalcium-Rohr entweicht in Strömen Salzsäure, während die Masse sich verflüssigt. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade führt man die Chlorierung zu Ende und erhält so ein schwach gelb gefärbtes, ziemlich leicht bewegliches Produkt.

Esteramid (Weg I).

Tropft man das Rohchlorid, in dem noch einige Flocken unveränderter Estersäure schwimmen, unter Umschwenken in viel stark gekühltes, konzentriertes, wäßriges Ammoniak ein, so tritt unter Zischen heftige Reaktion ein.

Um die Estergruppe vor der Einwirkung des starken Ammoniaks zu schützen, haben wir die filtrierte Lösung sofort angesäuert und wiederum von einer geringen Menge Niederschlag, einem Gemisch verschiedener Körper, abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich bei längerem Stehen, eventl. im Vakuumexsiccator, stäbchenförmige Krystalle ab, die mit Äther von einer Beimengung wohl zurückgebildeter Estersäure befreit werden. Beim Kochen des Rückstandes (Schmp. 120—150°) mit Wasser tritt zunächst leicht Lösung ein; dann trübt sich die siedende Flüssigkeit, und die nun reichlich abgeschiedenen Krystalle zeigen den konstanten Schmp. 185°.

Es liegt nunmehr der früher beschriebene Amidester (Schmp. und Mischschmelzpunkt 185°) vor.

0.1087 g Sbst.: 6.9 ccm N (17.8°, 752 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7.20. Gef. N 7.37.

---

[1]) Nach Beobachtungen von Anschütz (Ann. d. Chem. **346**, 286 [1906]) liefern zwar im allgemeinen Salicylsäuren Phosphorsäureverbindungen, aber orthosubstituierte Salicylsäuren normale Säurechloride.

Demnach ist auch in diesem Falle als scharf gekennzeichnetes Produkt auf dem einen Reaktionswege die gleiche Verbindung erhalten worden, wie auf dem anderen, freilich erst nachdem ein zuvor unscharf (120—150°) schmelzendes Gemenge durch Kochen mit Wasser einheitlich (Schmp. 185°) geworden, also vielleicht umgelagert war. Andererseits mußte gerade in diesem Falle für die Darstellung des Esteramids ein ganz ungereinigtes Esterchlorid benutzt werden, und es konnte demnach auch so liegen, daß das Kochen mit Wasser nur die dadurch bedingten Beimengungen beseitigte. Da sich hierüber zunächst keine sichere Entscheidung treffen ließ, wurde versucht, die auf der Gegenwart der Phenolgruppe beruhenden Komplikationen durch Acetylieren oder Methylieren auszuschalten.

Acetylverbindungen der Estersäure.

Versuch mit Acetylchlorid.

Analog einer Darstellungsart der Acetyl-salicylsäure nach Kraut und v. Gilms[1]) wurde der erste Versuch mit Acetylchlorid ausgeführt.

Man erhitzt die Estersäure mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade, so lange noch Salzsäure entweicht; dabei löst sich das Ausgangsmaterial allmählich auf. Nach beendeter Reaktion wird die klare Lösung auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raume eingeengt, die erhaltene sirupartige Masse am besten durch Umlösen aus Aceton gereinigt, wobei man etwa die Hälfte der Substanz in fester Form erhält.

Der mehrfach umkrystallisierte Körper bildet körnige Krystalle, die bei etwa 144—146° wenig scharf schmelzen, löst sich nicht in verdünnter Sodalösung und gibt in Wasser-Aceton-Lösung mit Ferrichlorid keine Farbenreaktion.

Gegen heißes Wasser sehr widerstandsfähig, findet bei stundenlangem Kochen doch allmählich Lösung statt, wobei der Körper in die Ausgangsestersäure aufgespalten wird. Der noch nicht gelöste Teil schmolz unverändert bei 144—146°.

Die Analyse zeigt, daß ein Anhydrid aus 2 Mol. der Acetylverbindung vorliegt.

0.2012 g Sbst.: 0.4247 g CO_2, 0.0807 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_{11}$. Ber. C 57.62, H 3.96.

Gef. » 57.57, » 4.48.

Acetyl-oxy-isophthalsäure.

Die fein gepulverte Estersäure (1 Mol.) wird in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid (ca. 2 Mol.) mit einem Tropfen konzentrierter

[1]) Ann. d. Chem. **150**, 9 [1869].

Schwefelsäure eingetragen. Bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich der Körper allmählich auf. Man hält kurze Zeit, etwa eine Viertelstunde, zwischen 40—50° und läßt dann erkalten; aus Aceton oder Essigester kurze, flache Nadeln (Schmp. 118—119°).

Das Ausbleiben einer Farbenreaktion mit Ferrichloridlösung zeigt an, daß die Phenolgruppe besetzt ist. Die Analyse zeigt, daß in diesem Falle die erwartete Acetylverbindung vorliegt.

0.1742 g Sbst.: 0.3534 g CO_2, 0.0726 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_6$. Ber. C 55.44, H 4.23.

Gef. » 55.33, » 4.66.

Versuche zur Darstellung des acetylierten Säurechlorids führten nicht zum Ziel. Sowohl Thionylchlorid, wie Phosphorpentachlorid in Acetylchloridlösung, spalten zunächst die sehr locker haftende Acetylgruppe ab. Thionylchlorid wirkt dann in ähnlicher Weise, wie bei den Versuchen mit freier Oxyestersäure beschrieben, noch weiter ein und liefert anscheinend dasselbe Lacton.

Methylierung der Oxy-isophthalsäure: Dimethylester.

Nach ca. vierstündigem Kochen der Säure[1]) mit der fünffachen Gewichtsmenge absolutem Methylalkohol und 5—10 Volumprozent concentrierter Schwefelsäure scheidet sich der Ester beim allmählichen Erkalten in sehr guter Ausbeute in Form länglich-sechseckiger Krystalle ab; Schmp. 72°.

0.1815 g Sbst.: 0.3808 g CO_2, 0.0829 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. C 57.12, H 4.80.

Gef. » 57.22, 5.11.

Trimethylester der 2.1.3-Oxy-isophthalsäure.

Das Kaliumsalz des Dimethylesters fällt, schwach citronengelb gefärbt, fast quantitativ aus, wenn man die methylalkoholische Lösung mit Kaliummethylatlösung versetzt; auch in kaltem Wasser ist es schwer löslich. Eine Probe, in Äther suspendiert und mit Salzsäure angesäuert, liefert in Form und Schmelzpunkt unveränderten Ausgangsester.

Nach dreistündigem Erwärmen des trocknen Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Dimethylsulfat, mit der doppelten Gewichtsmenge Benzol verdünnt, hat sichtbare Umsetzung stattgefunden. Läßt man die Benzol-Dimethylsulfat-Lösung im Vakuumexsiccator über Paraffin verdunsten, so bleibt nach einigen Tagen das Reaktionsprodukt als

[1]) Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **44**, 9 [1891].

leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, die auch bei starker Kühlung nicht erstarrt.

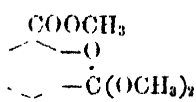
Im luftverdünnten Raum destilliert, geht bei 11 mm Druck die ganze Menge, bis auf ein paar Tropfen Vorlauf, zwischen 170—171° als klare, farblose Flüssigkeit über (Ölbad 200—210°).

0.3174 g Sbst.: 0.6823 g CO_2, 0.1580 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58.90, H 5.40.

Gef. » 58.63, » 5.57.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung des erwarteten Phenoläthers, aber Eigenschaften, die mit Sicherheit auf eine abweichende Struktur hinweisen. Sie ist vor allem sehr leicht verseifbar und zeigt wohl deswegen auch schon direkt in wäßriger Lösung eine schwächere, aber unverkennbare Farbenreaktion, wie sie für die freie Phenolgruppe kennzeichnend ist. Beim Kochen der alkalischen Lösung wird der Dimethylester der Oxyisophthalsäure (Schmp. 72°) zurückerhalten, und dementsprechend ist nun auch nach dem Ansäuern eine tiefrote Färbung mit Eisenchlorid zu beobachten. Der Eintritt des Methyls in die Phenolgruppe scheint — sogenannte sterische Behinderung — durch die beiden *o*-Carboxylgruppen erschwert zu sein, und das entstandene Ausweichprodukt kann nur im Sinne der Formel



gedeutet werden, da das Vorliegen eines höher molekularen Produktes durch den Siedepunkt der Substanz ausgeschlossen wird.

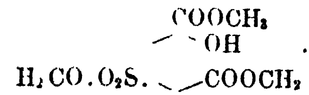
Trimethylester der 5-Sulfo-2-oxy-isophthalsäure.

Als wir das trockne Kaliumsalz des Oxy-isophthalsäure-dimethylesters mit unverdünntem Dimethylsulfat zwei Stunden auf dem Wasserbade und noch eine Stunde im Ölbade bis zum Sieden erhitzten, um durch energischere Reaktionsbedingungen die sogenannte sterische Behinderung zu beseitigen, trat statt des Phenoläthers als neues Ausweichprodukt ein Sulfosäureester auf.

Zur Isolierung des Körpers wurde die heiße Dimethylsulfat-Lösung mit Essigester verdünnt, vom Kaliumsalz durch Filtrieren getrennt und dann in weiter Schale zur Krystallisation stehen gelassen. Durch Umlösen aus Methylalkohol (in der Hitze leicht löslich) erhält man lange Nadeln; Schmp. 110°.

Der Körper zeigt saure Eigenschaften und verbraucht beim Titrieren annähernd 1 Molekül Alkali. Wenn man in wäßriger Acetonlösung mit Ferrichlorid versetzt, so tritt sofort die weinrote Phenol-Farbenreaktion auf, und zeigt, daß die Phenolgruppe nicht besetzt ist. Demgemäß wird

auch die Schwefel enthaltende Gruppe beim Kochen mit starker Salzsäure nicht abgespalten. Sie befindet sich also (es kommt nur die *para*-Stellung in Frage) als Sulfosäureester-Rest am Kern, während in der Phenolgruppe keine oder nur vorubergehende[1]) Substitution stattgefunden hat, entsprechend der Formel



0.2581 g Sbst.: 0.4122 g CO_2, 0.0986 g H_2O — 0.1726 g Sbst.: 0.1323 g $BaSO_4$

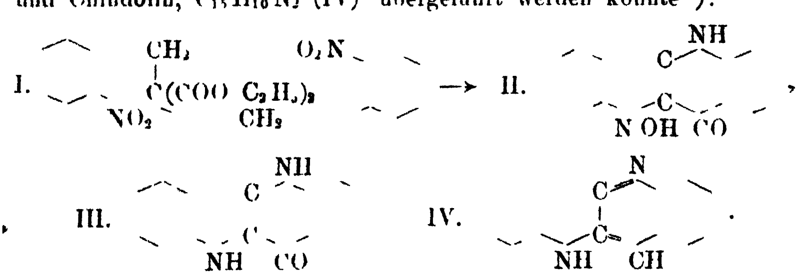
$C_{11}H_{12}O_8S$. Ber. C 43.40, H 3.98, S 10.54
Gef » 43.56, » 4.27, » 10.52.

Die Versuche werden an der Oxyisophthalsäure und der von der 2.1.3-Nitroisophthalsäure aus leicht zugänglichen Aminosäure fortgesetzt und sollen auch auf 2-, 3- und 4 fach symmetrisch substituierte Isophthalsäuren ausgedehnt werden.

538. Fr. Fichter und Franz Rohner: Über einige Derivate des Chindolins.

(Eingegangen am 29. November 1910.)

Durch Ringschluß in alkalisch-alkoholischer Losung war seinerzeit aus dem Bis-*o*-nitrobenzyl malonester (I) das Dioxy-chindolin (II) erhalten worden, das durch Reduktion folgeweise in Oxychindolin (III) und Chindolin, $C_{15}H_{10}N_2$ (IV) ubergefuhrt werden konnte[2]):

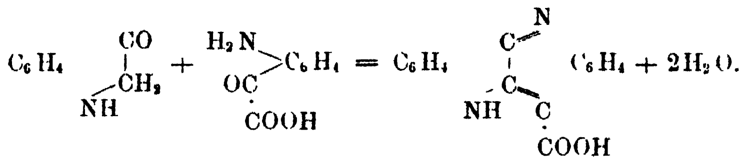


Das Chindolin ist aber schon viel langer bekannt. Gutigen Mitteilungen des Hrn. Prof. E. Noelting und der Badischen Anilin-

[1]) Uber Umlagerung der Phenolschwefelsäure vergl. Baumann, diese Berichte 9, 55 und 715 [1876]; 11, 1097 [1878].

[2]) Fr. Fichter und Rudolf Boehringer, diese Berichte 39, 3932 [1906].

und Sodafabrik zufolge ist das »Indolin, $C_{16}H_{14}N_2$«, das P. Schutzenberger[1]) durch Erhitzen von Indigweiß mit Bariumhydroxyd und Zinkstaub und E. Giraud[2]) aus dem »Flavindin, $C_{32}H_{24}N_4O_5$«, durch Reduktion mit Natriumamalgam darstellten, nichts anderes als Chindolin. Flavindin ist die Carbonsäure des Chindolins, $C_{16}H_{10}O_2N_2$; sie entsteht durch Erhitzen von Indigo mit Alkalilauge und Reduktionsmitteln aus intermediär gebildetem Indoxyl und Isatin (bezw. Isatinsäure) nach



Die Badische Anilin- und Sodafabrik hatte die große Liebenswurdigkeit, uns eine reichliche Menge von dem auf dem angedeuteten Wege bereiteten Natriumsalz der Chindolin-carbonsäure als Ausgangsmaterial fur die folgenden Untersuchungen zu uberlassen, und wir möchten ihr auch an dieser Stelle den besten Dank für diese äußerst wertvolle Unterstutzung aussprechen.

Wenn auch die eigentlichen Entdecker der Base $C_{15}H_{10}N_2$ und ihrer Carbonsäure infolge mangelnder Reinheit und geringer Ausbeute die Zusammensetzung nicht richtig ermittelt haben, so daß die Beziehungen der verschiedenen Stoffe erst später erkannt worden sind, so läßt sich doch die Frage aufwerfen, ob man nicht den ursprunglichen Namen Indolin wieder in seine Rechte einsetzen sollte. Wir glauben aber davon absehen zu mussen, da der Ausdruck Indolin bereits fur Dihydroindol verwendet wird. und da der Name Chindolin den Aufbau der Base als Verschmelzung von Chinolin und Indol besser zum Ausdruck bringt.

Ein neuer Übergang von der Indigo-Reihe zur Chindolin-Reihe ist neuerdings von E. Grandmougin und Dessoulavy[3]) an den Einwirkungsprodukten primärer Basen auf Indigo beobachtet worden, die bei der Behandlung mit Säuren eine Umlagerung in komplizierte Chindolinbasen erleiden.

Darstellung von Chindolin aus Chindolin-carbonsaure.

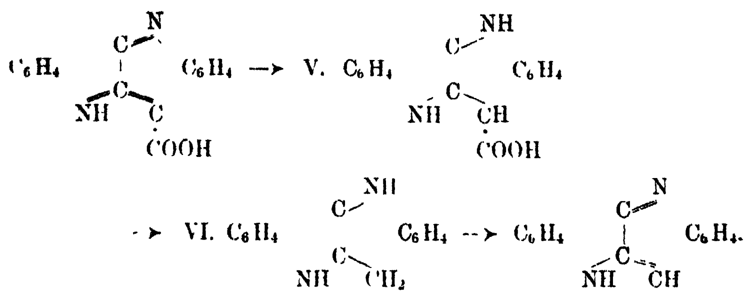
Man erhitzt 10 g des Natriumsalzes der Saure in 180 ccm 10-prozentiger Kalilauge mit Zinkstaub. Die dunkelbraune Lösung wird beim Kochen am

[1]) Compt rend. **85**, 147 [1887].

[2]) Compt. rend. **89**, 104 [1879]; **90**, 1429 [1880].

[3]) Diese Berichte **42**, 3636 [1909].

Rückflußkühler farblos, und beim Durchleiten von Luft durch die rasch vom Zinkstaub getrennte Flüssigkeit scheidet sich Chindolin ab. Schon E. Giraud hat die Umwandlung von »Flavindin« in »Indolin« durch Reduktion in alkalischer Lösung erzielt. Offenbar muß die Chindolincarbonsäure zuerst in ein unbeständiges, farbloses Reduktionsprodukt übergeführt werden, das in der alkalischen Lösung Kohlendioxyd verliert unter Bildung einer hydrierten Base, die ihrerseits beim Luftdurchleiten Chindolin bildet. Unter Berücksichtigung der unten zu beschreibenden Eigenschaften der Reduktionsprodukte des Chindolins wird demgemäß folgende Formelreihe den Vorgang richtig wiedergeben:

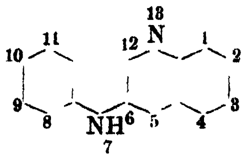
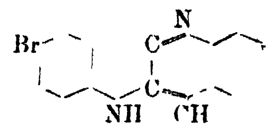


Die als Zwischenprodukt angenommene Dihydrochindolin-carbonsäure (V) haben wir nicht fassen konnen; das Dihydrochindolin (VI) geht leicht durch Oxydation in Chindolin über. Die Kohlendioxyd-Abspaltung aus der Dihydrochindolincarbonsäure verlauft nicht vollständig, und infolgedessen wird beim Luftdurchsaugen eine gewisse Menge Chindolincarbonsäure regeneriert, die beim Ansäuern aus der vom Chindolin abfiltrierten braungefarbten Lauge ausfällt. Die Ausbeute an Chindolin beträgt bei der ersten Operation 50%; wird die zurückgewonnene Chindolincarbonsäure in derselben Weise immer wieder verarbeitet, so erhält man schließlich 75—80% der theoretischen Menge an Chindolin, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol oder Alkohol den Schmp. 248° besitzt und zur weiteren Verarbeitung gelangen kann.

Bromderivate des Chindolins.

Die Einwirkung von Brom auf Chindolin in Eisessiglösung fuhrt zur Fällung eines dunkelgelben, unlöslichen Perbromids, das im ganzen drei Bromatome enthält. Eines von ihnen ist jodometrisch titrierbar und demgemäß als Perbromid-brom gebunden. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol geht dieses Bromatom verloren, und man bekommt gelbe Nadeln eines Bróm-chindoliniumbromids, in welchem ein Bromatom durch Silbernitrat fällbar ist. Behandelt man endlich dieses Bromid mit Alkalien, so entsteht das schwach basische Monobrom-chindolin. Die Stellung des Bromatoms läßt sich durch die Beobachtung ermitteln, daß das am Pyrrol-Stickstoff substituierte

Acetylchindolin vom Schmp. 177—178°[1]) mit Brom **kein** Substitutionsprodukt mehr liefert. Die Imidogruppe des Pyrrolkerns bildet also die Eingangspforte für das Brom, und die Substitution findet sehr wahrscheinlich an dem die *para*-Stellung zum Imid einnehmenden Kohlenstoffatom statt[2]). So würde also das Bromierungsprodukt des Chindolins durch folgende Formel VIII wiederzugeben sein (unter Annahme des Schemas VII für die Stellungsbezeichnung):

VII. , VIII. 

Behandelt man Acetylchindolin in Eisessiglösung mit Brom, so erhält man ein unbeständiges Perbromid, welches beim Stehen an der Luft, noch rascher im Vakuumexsiccator, Brom verliert und beim Umkrystallisieren aus Alkohol das Acetyl-chindoliniumbromid, $CH_3.CO.C_{15}H_9N_2.HBr$, liefert, das aber nur bei Ausschluß von Wasser beständig ist und leicht zu Chindolin verseift wird. Eine Substitution von Brom findet also nicht statt.

Im Zusammenhang mit diesen Bromderivaten muß daran erinnert werden, daß E. Giraud durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von »Indolin« in Chloroform ein »Dichlorindolin, $C_{16}H_{12}Cl_2N_2$«, bereitet hat. Vielleicht liegt das 10-Chlor-chindoliniumchlorid, $C_{15}H_9ClN_2.HCl$, vor.

10-Brom-chindoliniumperbromid. 10 g Chindolin werden in 200 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte unter Schütteln mit etwa 15 g in Eisessig gelösten Broms versetzt. Augenblicklich fällt das dunkelgelbe, unlösliche Perbromid aus, das abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und kann nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden.

$C_{15}H_{10}N_2Br_3$	Ber. Gesamtbrom 52.25,	Br_2, 34.92,	Perbromidbrom	17.42.
	Gef. » 52.14,	» 34.35,	»	(jodom.) 16.92.

10-Brom-chindoliniumbromid bildet feine, gelbe Nadeln und wird erhalten durch Umkrystallisieren des Perbromids aus Alkohol, dem man zur Vermeidung der Hydrolyse etwas Bromwasserstoff zusetzen muß.

$C_{15}H_{10}N_2Br_2$. Ber. Gesamtbrom 42.29. Gef. Gesamtbrom 42.23.

---

[1]) Fichter und Boehringer, diese Berichte **39**, 3940 [1906].

[2]) wie beim Indigo, vergl. E. Grandmougin, diese Berichte **42**, 4410 [1909].

10-Brom-chindolin (VIII). 5 g 10-Brom-chindoliniumbromid werden in alkoholischer Kalilauge gelöst und die Base mit Wasser gefällt. Sie krystallisiert aus Xylol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 304° und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Mit verdünnten Mineralsäuren gibt 10-Bromchindolin schwer lösliche, dunkelgelbe Salze.

$C_{15}H_9N_2Br$. Ber. N 9.43, Br 26.91.
Gef. » 9.58, » 26.40, 26.65.

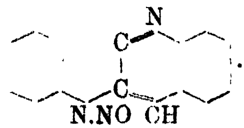
7-Acetyl-chindoliniumperbromid: dunkelroter, unlöslicher Niederschlag, der beim Versetzen einer Lösung von Acetylchindolin in Eisessig mit Brom im Überschuß ausfällt. Wegen der schon beim Liegen an der Luft eintretenden Abspaltung von Brom wurde von einer Analyse abgesehen.

7-Acetyl-chindoliniumbromid entsteht beim Versuch, das Perbromid aus Alkohol oder aus Eisessig zu krystallisieren. Es enthält immer etwas Bromchindolin (infolge Verseifung der Acetylgruppe während der Bromierung) und wird zur völligen Reinigung in Chloroform gelöst, durch langsames Eindunsten krystallisiert und dann nochmals aus Eisessig krystallisiert. Es bildet gelbe, bei 272° schmelzende Nadeln und wird durch Behandlung mit Alkali völlig verseift unter Bildung von Chindolin. Dasselbe 7-Acetylchindoliniumbromid läßt sich auch durch Fällung einer Lösung von Acetylchindolin in Eisessig mit Bromwasserstoff-Eisessig darstellen (die vierte Analyse entspricht einem derartigen Produkt); gibt man dann Brom hinzu, so entsteht das rote Perbromid.

$CH_3.CO.C_{15}H_9N_2.HBr$. Ber. Br 23.44.
Gef. » 24.01, 23.71, 23.53, 24.34.

Nitroso-chindolin.

Trägt man in eine konzentrierte Lösung von Chindolin in Eisessig in der Kälte Natriumnitrit ein, so entstehen bald hellgelbe, die ganze Lösung erfüllende Nadeln. Erwärmt man nun die Mischung, oder trägt man Natriumnitrit in eine heiße Eisessiglösung von Chindolin ein, so schlägt die Farbe in Rot um, und bald erstarrt alles zu einer roten Krystallmasse[1]). Der hellgelbe, in der Kälte entstehende Körper ist das normale **Chindolinium-nitrit**, $C_{15}H_{10}N_2.HNO_2$, der rote, in der Wärme sich bildende aber das **7-Nitroso-chindolin (IX)**,

IX. 

[1]) Wir verdanken diese hübsche Reaktion einer gütigen Privatmitteilung von Hrn. Prof. E. Grandmougin.

5 g Chindolin werden in der Wärme in Eisessig gelöst, gut abgekühlt und mit 2—3 g Natriumnitrit-Krystallen unter Schütteln vermischt. Die entstehende hellgelbe Krystallmasse bildet nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol blaßgelbe, feine, verfilzte Nadeln, die schon an der Luft etwas salpetrige Säure verlieren, durch Mineralsäuren glatt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe zersetzt werden und beim Kochen mit Eisessig das rote Nitroso-chindolin geben.

Zur Darstellung des 7-Nitroso-chindolins werden 5 g Chindolin in 30 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und direkt mit einem Überschuß von krystallisiertem Natriumnitrit behandelt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Chindoliniumnitrit wird so lange gekocht, bis die dunkelrote Lösung plötzlich zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle enthalten stets Chindoliniumnitrit beigemengt, und beim Erwärmen mit Benzol verliert dasselbe salpetrige Säure und geht in Chindolinbase über. Man behandelt darum das aus Benzol krystallisierte Produkt mit verdünnter Salzsäure, wo Ausschluß Benzol unlösliche Chindoliniumchlorid entsteht. Nach ird. Eine S. Umkrystallisieren aus Benzol ist das 7-Nitroso-chindolin bildet große, glänzende, rote Nadeln vom Schmp. 275°. daran eri

$C_{15}H_9ON_3$. Ber. N 17.00. Gef. N 16.62, 16. eine Lö

Der Körper ist in verdünnten Mineralsäuren und Cl_2N_2«, ßrigen Alkalien unlöslich, löst sich aber in starker, alkoholis $C_{15}H_9ClN$ lauge mit blauer Farbe und wird durch Kochen mit alkoholis säure unter Rückbildung von Chindolin gespalten. 'n wer mit

Dinitro-chindolin.

E. Giraud erhielt durch Auflösen von »Indolin« in warmer Salpetersäure orangegelbe Krystalle (aus Alkohol) eines »Dinitroindolins«,

$C_{16}H_{12}N_2(NO_2)_2$.

5 g Chindolin werden mit 80 ccm konzentrierter Salpetersäure bis zur völligen Auflösung gekocht. Ein Teil des Produktes fällt schon beim Abkühlen aus, der Rest wird durch Wasser gefällt. Das erhaltene Dinitrochindolin ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, man erhält darum aus Alkohol nur unansehnliche, kleine Kryställchen; besser gelingt die Krystallisation aus Chinolin. Mineralsäuren verändern den Körper nicht, aber wäßrige und alkoholische Alkalien lösen ihn mit rotvioletter Farbe.

$C_{15}H_8O_4N_4$. Ber. N 18.22. Gef. N 18.29.

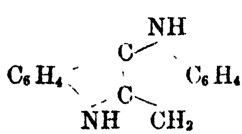
Dihydro-chindolin.

Beim Reduzieren von Chindolin in salzsaurer Lösung mit Zinn werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen, und es entsteht eine zweisäurige Base von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}N_2$, ein Dihydro

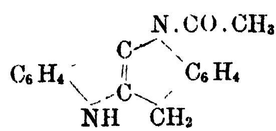
chindolin, das sich sehr leicht wieder zu Chindolin oxydiert. Schon das Erhitzen bei der Schmelzpunktsbestimmung genügt zur Beförderung der Rückoxydation am Luftsauerstoff, die auch in Lösung beim Erwärmen leicht eintritt und sich durch die sofort auftretende, für Chindolin äußerst charakteristische bläuliche Fluorescenz verrät. Vielfache Versuche, mit anderen Reduktionsmitteln ein anderes Hydrierungsprodukt zu erhalten, führten bisher zu keinem brauchbaren Ergebnis: Natrium in Amylalkohol scheint ebenfalls nur Dihydro-chindolin zu bilden, das aber in der alkalischen Lösung augenblicklich der Oxydation anheimfällt und nicht gefaßt werden kann.

Das Dihydro-chindolin bildet beim Acetylieren in der Kälte ein Monoacetyl-dihydrochindolin, das noch basischen Charakter aufweist, aber gegen Oxydation viel beständiger ist als das Dihydrochindolin selbst. Offenbar ist die Acetylgruppe an Stelle eines der bei der Hydrierung eingeführten Wasserstoffatome getreten. Acetyliert man aber in der Hitze, so werden zwei Acetylgruppen eingeführt unter Bildung eines Diacetyl-dihydrochindolins von geringerer Löslichkeit, das keine Base mehr ist und geringere Reaktionsfähigkeit besitzt als das Monoacetylderivat.

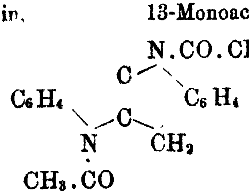
Eine befriedigende Formulierung zum Ausdruck der bisher geschilderten Eigenschaften des Dihydrochindolins läßt sich geben durch die Annahme, daß die zwei Wasserstoffatome an den Stickstoff und den *para*-ständigen Kohlenstoff des Pyridinkerns treten; die drei genannten Körper werden dann wiedergegeben durch die Formeln oder X, XI und XII:

X. 

Dihydrochindolin,

XI. 

13-Monoacetyl-dihydrochindolin,

XII. 

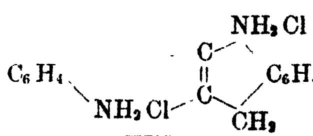
7.13-Diacetyl-dihydrochindolin.

Gestützt werden diese Annahmen durch den Verlauf der Bromierung des Monoacetyl-dihydrochindolins (XI). Zunächst bildet sich bei dieser Reaktion ganz ähnlich wie beim Bromieren von Chindolin ein Perbromid, das sehr leicht in die entsprechende Base übergeht, die ihrerseits noch die Acetylgruppe und zwei substituierte Brom-

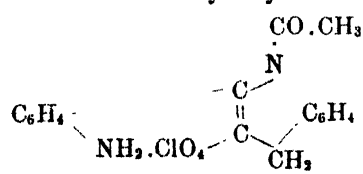
atome enthält. Eines von diesen muß wie im 10-Bromchindolin in *para*-Stellung zum Pyrrol-Stickstoff stehen, während das andere in die CH_2-Gruppe des hydrierten Kernes eingetreten ist, so daß der Körper als 13-Monoacetyl-5.10-dibrom-dihydrochindolin zu bezeichnen und nach XVI zu formulieren ist.

Entfernt man die Acetylgruppe durch Verseifen mit etwa 40-prozentiger Schwefelsäure, so tritt gleichzeitig Oxydation zum entsprechenden Chindolinderivat ein, und man erhält das 5.10-Dibrom-chindolin (XVII), eine Base, die durch Behandlung mit Alkali verändert wird unter Angriff des im Pyridinkern stehenden Bromatoms; wäre auch dieses zweite Bromatom in einem der seitlichen Benzolkerne, so dürfte es kaum mit Alkalien reagieren. Das verschiedene Verhalten der beiden Bromatome ist aber mit ein Beweis für die Stellung der Acetylgruppe im Monoacetyl-dihydrochindolin; denn wenn dieselbe am Pyrrol-Stickstoff säße, so würde überhaupt kein Brom in einen aromatischen Kern gelangen.

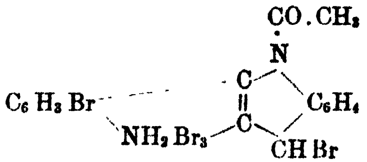
Nun ist noch die Frage der Salzbildung des Monoacetyl-dihydrochindolins zu diskutieren. Nehmen wir an, daß die Hydrierung des Pyridinkerns die basischen Eigenschaften des Pyrrolkerns steigert, so erklärt sich die zweisäurige Natur des Dihydrochindolins durch Salzbildung an beiden Imidogruppen entsprechend Formel XIII; die Salze des 13-Monoacetyl-dihydrochindolins werden durch die Formel XIV, und das Perbromid endlich durch die Formel XV wiedergegeben, die es gleichzeitig verständlich macht, daß dieses Perbromid im Gegensatz zum 10-Brom-chindoliniumperbromid so leicht hydrolysiert wird.



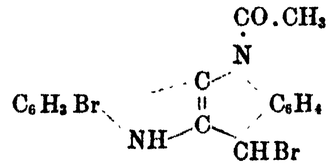
XIII.



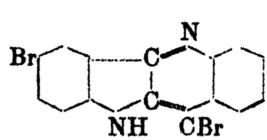
XIV.



XV.



XVI.



XVII.

Dihydro-chindoliniumdichlorid (XIII). 10 g Chindolin werden in 100 ccm Alkohol gelöst, in einem Rundkolben im Wasserbad erwärmt, mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, und allmählich mit 80—90 g Zinn behandelt. Am Anfang scheidet sich ein dunkelgefärbtes Stannochloriddoppelsalz des Chindoliniumchlorids aus, das aber beim Erwärmen am Rückflußkühler nach und nach verschwindet; man entfernt dann den Kühler, so daß der Alkohol entweichen kann, gibt noch etwa 100 ccm Salzsäure zu, und erzielt schließlich vollständige Entfärbung; der Versuch dauert etwa 5 Stunden. Beim Abkühlen krystallisiert aus der konzentrierten Lösung ein farbloses Stannochloriddoppelsalz des Dihydro-chindoliniumdichlorids, das in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffgas behandelt wird. Das Doppelsalz ist nur bei Gegenwart eines Überschusses von Stannochlorid beständig; die mit Chlorwasserstoffgas erhaltenen farblosen Krystallnadeln bestehen aus dem Dihydrochindoliniumdichlorid und sind nach dreimaligem Umfällen vollkommen rein.

$C_{15}H_{12}N_2.2HCl$. Ber Cl 24.88. Gef. Cl 24.78 (acidimetrisch).

Das Dihydro-chindoliniumdichlorid ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Alkalien scheiden aus der Lösung weißes reines Dihydrochindolin aus; die Ausbeute beträgt 8—9 g.

Dihydro-chindolin (X). Das Stannochloriddoppelsalz wird in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das zinnfreie Filtrat unter Eiskühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht: dadurch fällt das weiße Dihydrochindolin krystallinich aus. Es wird mit Äther aufgenommen und die Lösung nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator verdunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse, in absolutem Äther gelöst und mit niedrigsiedendem Petroläther versetzt, scheidet prächtig glänzende, farblose Krystallbüschel in konzentrischem Aufbau ab, die bei raschem Erhitzen bei 172° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen verwandeln sie sich zum Teil in Chindolin und schmelzen erst über 200°.

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. C 81.76, H 5.49, N 12.75.
Gef. » 81.86, 82.19, » 5.57, 6.19, » 12.82, 12.62.

Die Base ist leicht und farblos löslich in Äther, Alkohol, Toluol usw., kann aber mit diesen Lösungsmitteln nicht erwärmt werden, ohne daß sofort Oxydation einträte. Oxydationsmittel bewirken augenblicklichen Übergang in Chindolin.

13-Monoacetyl-dihydrochindolin (XI) wird erhalten durch Übergießen von Dihydrochindolin mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, wobei sich die Mischung erwärmt. Man zersetzt nach dem Abkühlen mit Eiswasser und krystallisirt das erstarrende Acetylderivat aus Alkohol um. Es bildet große farblose Nadeln vom Schmp. 162°.

$CH_3.CO.C_{15}H_{11}N_2$. Ber. C 77.82, H 5.38, N 10.69.
Gef. » 77.97, » 5.69, » 10.80.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, und wird durch verdünnten Alkohol beim Erwärmen verseift. Verdünnte Mineralsäuren lösen unter gleichzeitiger Verseifung und Oxydation zu gelben Chindoliniumsalzen; doch gelingt es, in einer Chloroformlösung des 13-Monoacetyl-dihydrochindolins mit konzentrierter Perchlorsäure ein farbloses Perchlorat (XIV) zu bekommen. Gegen Oxydation ist das 13-Monoacetyl-dihydrochindolin weniger empfindlich als das Dihydrochindolin.

7.13-Diacetyl-dihydrochindolin (XII) wird erhalten durch halbstündiges Kochen von Dihydrochindolin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler: es wird aus Alkohol, in welchem es bedeutend schwerer löslich ist als das Monoacetylderivat, in großen, kompakten, farblosen Krystallen vom Schmp. 235° erhalten. Es ist wenig reaktionsfähig und gibt nach mehrtägigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad Chindolin.

$(CH_3.CO)_2C_{15}H_{10}N_2$. Ber. C 74.96, H 5.31, N 9.21.
Gef. » 75.09, 75.14, » 5.61, 5.73, » 9.49.

13-Monoacetyl-5.10-dibrom-dihydrochindolin (XVI). Beim Zusatz von überschüssigem Brom zu einer Lösung von 13-Monoacetyl-dihydrochindolin in Eisessig fällt ein gelbes Perbromid (XV), das schon im Exsiccator Brom und Bromwasserstoff verliert. Man suspendiert es in Wasser, leitet Schwefeldioxyd ein und behandelt gleichzeitig mit Äther: nach völliger Entfärbung wird abfiltriert (im Äther ist nur wenig gelöst). Das aus Xylol krystallisierte 13-Monoacetyl-5.10-dibrom-dihydrochindolin bildet farblose Nadeln vom Schmp. 242°.

$CH_3.CO.C_{15}H_9Br_2N_2$. Ber. N 6.67, Br 38.08.
Gef. » 6.77, » 38.26, 38.14.

Es läßt sich auch aus einer Lösung in Nitrobenzol mit Äther fällen. Mit starken Mineralsäuren gibt es dunkelgelbe Salze.

5.10-Dibrom-chindolin (XVII) entsteht durch Kochen des 13-Monoacetyl-5.10-dibrom-dihydrochindolins mit 40-prozentiger Schwefelsäure und wird durch Ammoniak ausgefällt. Es bildet, aus Xylol krystallisiert, große gelbliche Nadeln vom Schmp. 221° und gibt mit Säuren dunkelgelbe Salze; Alkalien aber entziehen ihm einen Teil des Broms.

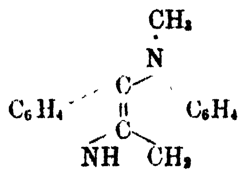
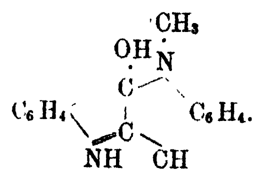
$C_{15}H_8N_2Br_2$. Ber. N 7.47, Br 42.53.
Gef. » 7.50, » 42.58.

13-Methyl-dihydrochindolin.

Entweder durch Reduktion von 13-Methyl-chindoliniumjodid, oder durch Methylierung von Dihydrochindolin gelangt man zu den

Salzen des 13-Methyl-dihydrochindolins, aus denen sich die Base in der üblichen Art isolieren läßt: doch ist diese Base so unbeständig, daß es bis jetzt nicht gelang, sie in reinem Zustand zu fassen. Sie geht schon an der Luft unter Einwirkung von Sauerstoff und Kohlendioxyd in das gelbe 13-Methyl-chindolinium-carbonat über, das beim Übergießen mit Natronlauge das charakteristische rote Methyl-chindolanol (XIX)[1]) gibt.

Wir haben aber einige Salze des 13-Methyl-dihydrochindolins in analysenreinem Zustand fassen können, und es unterliegt keinem Zweifel, daß der Base selbst die dem Dihydrochindolin analoge Formel XVIII zukommt.

XVIII.  XIX. 

13-Methyl-dihydrochindoliniumdichlorid-stannochlorid entsteht beim Reduzieren von 13-Methyl-chindoliniumjodid mit Zinn und Salzsäure und ist im Gegensatz zu dem Stannochloriddoppelsalz der nicht methylierten Base beim Umfällen mit Chlorwasserstoff beständig; es bildet große, in Wasser leicht lösliche, farblose Nadeln.

$C_{16}H_{14}N_2.2HCl.SnCl_2$. Ber. Sn 23.95, Cl 28.54.
Gef. » 24 14, » 28.70.

13-Methyl-dihydrochindoliniumjodid. 5 g Dihydrochindolin werden mit 10 g Methyljodid übergossen und in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur unter gelegentlichem Schütteln der Ruhe überlassen; es scheiden sich gelbgefärbte Krusten ab, die aber schon bei der geringsten Erwärmung zersetzt werden.

$C_{16}H_{14}N_2.HJ$. Ber. J 35.05. Gef. J 34.36.

13-Methyl-dihydrochindoliniumperchlorat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Jodids beim Zusatz von Perchlorsäure in goldglänzenden Krystallblättchen ab.

$C_{16}H_{14}N_2.HClO_4$. Ber. Cl 10.60. Gef. Cl 10.86.

Beim Vermischen der Lösungen der Salze mit Basen fällt das 13-Methyl-dihydrochindolin als weißer Niederschlag aus, der beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator nur gelbe, amorphe Rückstände hinterläßt.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, Oktober 1910.

[1]) Fr. Fichter und Hans Probst, diese Berichte 40, 3478 [1907].

589. Emil Fischer: Zur Geschichte der Diazohydrazide.

(Eingegangen am 18. November 1910.)

Im Anschluß an die im vorletzten Heft dieser Berichte (43, 2904 [1910]) enthaltene Abhandlung der HHrn. O. Dimroth und G. de Montmollin »Zur Kenntnis der Diazohydrazide« halte ich es für angezeigt, darauf aufmerksam zu machen, daß der erste Vertreter dieser Klasse in völlige Vergessenheit geraten zu sein scheint. Es ist das Diazobenzol-äthylhydrazid[1]), welches ich 1879, also 14 Jahre vor der Entdeckung des sog. Hippurylphenylbuzylens (Diazobenzol-hippurylhydrazids) durch Th. Curtius[2]) beschrieben habe.

Die Verbindung entsteht außerordentlich leicht aus Benzoldiazoniumchlorid und Äthylhydrazin in wäßriger Lösung und gleicht dem schon vorher von Baeyer und Jäger[3]) unter denselben Bedingungen mit Äthylamin erhaltenen Diazobenzol-äthylamid. Allerdings war es nicht möglich, die ölige und ziemlich zersetzliche Substanz in genügender Reinheit für die Analyse darzustellen. Aber ich habe sie durch mehrere Reaktionen unzweideutig als eine Verbindung von Diazobenzol mit der Hydrazinbase kennzeichnen können. Sie wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Stickstoff, Phenol und Äthylhydrazin gespalten. Beim Behandeln mit überschüssigem Brom liefert sie Diazobenzolperbromid, und durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung wird sie in Phenylhydrazin und Äthylhydrazin gespalten. Ich habe deshalb kein Bedenken getragen, ihr die Formel $C_6H_5.N:N.H_2N_2.C_2H_5$ zu geben.

Wie man sieht, ist darin die Frage offen gelassen, ob die Diazogruppe mit dem α- oder β-Stickstoffatom des Äthylhydrazins verkuppelt ist, so daß die Wahl zwischen den beiden Formeln:

$$C_6H_5.N=N-NH-NH.C_2H_5$$
$$C_6H_5.N=N-N(C_2H_5)-NH_2$$

unentschieden blieb. Diese Vorsicht war durchaus gerechtfertigt, denn A. Wohl hat für das von ihm später entdeckte analoge Diazobenzol-phenylhydrazid[4]) die a priori unwahrscheinlichere Formel:

$$C_6H_5.N=N-N(C_6H_5)-NH_2$$

als richtig erkannt.

Jedenfalls bilden das Diazobenzol-äthylhydrazid, für das ich ursprünglich den noch etwas kürzeren Namen Diazobenzol-äthylazid wählte, und die schon vorher von mir durch Oxydation der sekundären Hydrazine erhaltenen Tetrazone die ältesten Beispiele für die Existenzfähigkeit einer aus 4 Atomen bestehenden Stickstoffkette.

Das erstere ist leider nicht in die Sammelwerke aufgenommen worden. Es wird meines Wissens nur in dem vortrefflichen Lehrbuch von V. Meyer-

[1]) Ann. d. Chem. 199, 306 [1879].
[2]) Diese Berichte 26, 1263 [1893]. [3]) Diese Berichte 8, 148 [1875].
[4]) Diese Berichte 26, 1587 [1893]; 33, 2741 [1900].

Jacobson an richtiger Stelle (Band II, Teil I, S. 349) erwähnt. Meine Erwartung, daß es dadurch der Vergessenheit entrissen werden würde, hat sich aber nicht erfüllt, und darum habe ich es jetzt für nötig gehalten, auf seine Existenz hinzuweisen.

540. C. Neuberg: Über die Pankreas-Pentose. Bemerkung zur gleichbetitelten Mitteilung von P. A. Levene und W. A. Jacobs[1]).

(Eingegangen am 28. November 1910.)

Ohne im einzelnen auf die Angaben von Levene und Jacobs einzugehen, verweise ich bezüglich alles Sachlichen auf meine frühere Mitteilung und betone, daß meine Daten[2]) sich auf die Gesamtpentose des Pankreas beziehen. Die dürftigen Versuche der beiden Autoren sind in keiner Weise geeignet, zu entscheiden, ob im Pankreas verschiedene Nucleinsäuren und verschiedene Pentosen vorkommen. Die Analysen zweier Experten auf diesem Gebiete, H. Steudel[3]) und J. Bang[4]), weichen weit von den Zahlen ab, die Levene[5]) für seine Pankreas-Nucleinsäure erhalten hat.

Im übrigen haben Levene und Jacobs trotz gegenteiliger Versicherung eine andere Versuchsanordnung als ich eingeschlagen, indem sie u. a. Salzsäure statt Bromwasserstoff benutzten. Zur Anwendung der letzteren war ich seinerzeit gerade wegen der Mißerfolge mit Salzsäure gelangt! Daß sie unter ganz anderen Bedingungen gearbeitet haben, zeigt auch der Umstand, daß sie aus dem Hydrolysengemisch keinen Zucker mit Alkohol zu extrahieren vermochten. Offenbar war auch ihr Pankreas beträchtlich autolysiert.

Die scheinbar so genau von Levene beschriebenen Pentoside aus Pankreas-Nucleinsäure, die Muttersubstanzen des Leveneschen Fünfkohlenstoffzuckers, haben Steudel und Brigl[6]) trotz vieler darauf verwandter Mühe überhaupt nicht erhalten können. Nach J. Bang[7]) dreht der Zucker des Pankreas rechts, wie ich früher fand; derselbe Autor konnte auch $CdBr_2$-Doppelsalz und Brucinsalz einer wie Xylonsäure sich verhaltenden Penton-

[1]) Diese Berichte **43**, 3147 [1910].

[2]) Diese Berichte **42**, 2806 [1909]. Die schon früher angekündigte erneute Untersuchung meiner Pentonsäure aus Pankreas, speziell ihr Vergleich mit synthetischer *d*-Ribonsäure, ist im Gange und wird mitgeteilt werden, sobald das nicht ganz leicht zugängliche synthetische Produkt erhalten ist.

[3]) Ztschr. für physiol. Chem. **68**, 40 [1910].

[4]) Biochem. Ztschr. **26**, 306 [1910].

[5]) Biochem. Ztschr. **10**, 224 [1908].

[6]) Ztschr. für physiol. Chem. **68**, 46 [1910].

[7]) Ztschr. für physiol. Chem. **26**, 133 [1899].

säure darstellen. Wohlgemuth[1]) fand im Leber-Nucleoproteid gleichfalls Xylose, und für Gesamtpankreas kam Rewald[2]) zum gleichen Ergebnis. — Daß die Verhältnisse nicht ganz so einfach liegen, erhellt wohl auch daraus, daß Levene vor nicht allzu langer Zeit behauptet hat, die Pankreas-Nucleinsäure enthielte überhaupt keinen reduzierenden Zucker[3]); kurze Zeit darauf gibt Levene an, Glucosephosphorsäure[4]) aus der Nucleinsäure isoliert zu haben, und er bekräftigt diesen Befund durch Darstellung von Lävulinsäure (mit genauen Analysen und Reaktionen) aus der Pankreas-Nucleinsäure[5]). Während nun Lävulinsäure allgemein auf eine Hexose zurückgeführt wird, heißt es bei Levene kurz darauf, daß die »furfurollieferende Substanz«, d. i. wohl wieder Pentose, überhaupt nur locker mit der eigentlichen Nucleinsäure verbunden sei[6]). Dementsprechend isoliert jetzt Levene nur Spuren Furfurolphloroglucid[6]). Im Jahre 1909 haben sich bei Levene[7]) diese Spuren in 10 % Zucker verwandelt[8]). — »Ganz eindeutig« sind diese Angaben Levenes nicht.

541. Bruno Rewald: Über die Pentose aus Gesamtpankreas. Erwiderung auf die Mitteilung von Levene und Jacobs[9]).

(Eingegangen am 28. November 1910.)

Den Zucker aus der Nucleinsäure des Pankreas, aus der Guanylsäure und ähnlichen Nucleinsäuren, den Levene[9]) jetzt als *d*-Ribose bezeichnet, hat er mit der gleichen Sicherheit und unter Beibringung von gleichfalls aufs beste stimmenden Analysen in den letzten Jahren bald als Hexose[10])[11]), bald als Tetrose-carbonsäure[12]), bald als eine neue Pentose[13]) »identifiziert«, bald hat er mit aller Bestimmtheit überhaupt seine Existenz bestritten[14])[15]). Nachdem ihm

[1]) Berl. klin. Wochenschr. **1900**, Nr. 34.

[2]) Diese Berichte **42**, 3134 [1909].

[3]) Ztschr. für physiol. Chem. **32**, 547 [1901].

[4]) Chem. Zentralbl. **1902**, I, 912.

[5]) Ztschr. für physiol. Chem. **43**, 200 [1904].

[6]) Amer. Journ. of Physiol. **12**, 218 [1904] und Ztschr. für physiol. Chem. **57**, 156 [1908].

[7]) Diese Berichte **42**, 2471, 2474 [1909].

[8]) In Wirklichkeit sind nach Steudel, Bingl und Bang 25—30 % zugegen.

[9]) Diese Berichte **43**, 3147 [1910].

[10]) Amer. Chem. Journ. **24**, 190 [1902].

[11]) Ztschr. für physiol. Chem. **43**, 199 [1904]; vergl. auch ebenda **39**, 133 [1903].

[12]) Diese Berichte 41, 2705 [1908]. [13]) Diese Berichte **42**, 2102 [1909].

[14]) Ztschr. für physiol. Chem. **32**, 541 [1901] und **57**, 156 [1908].

[15]) Amer. Journ. of Physiol. **12**, 218 [1904].

dann nachgewiesen wurde, daß eine neue Aldopentose nicht mehr möglich ist, soll nunmehr der Zucker *d*-Ribose sein. Bald dreht sein Zucker rechts[1]), bald dreht er links[2]). Vergebens wird man in den Leveneschen Arbeiten ein Wort der Aufklärung über diese zahlreichen Widersprüche in den verschiedenen Abhandlungen suchen.

Im eigentümlichen Gegensatze zu diesem Vorgehen, das schon von Steudel[3]) wiederholt scharf gerügt worden ist, steht die Weise, mit der Levene meine Mitteilung abfertigt.

Sachlich ist Folgendes zu bemerken: Levenes ganze Beweisführung kommt schließlich auf eine einzige Drehungsbestimmung eines Osazones heraus. Die Löslichkeit der Osazone in Pyridin beruht auf einer Art Komplexbildung, und die Größe des Drehungsvermögens hängt stark von der Pyridinmenge[4]) ab. Die in der Literatur angegebenen Daten beziehen sich auf genau festgelegte Mengenverhältnisse. Rechnet man Levenes Zahlen richtig um, so findet man, daß er 0.136 g statt der vorgeschriebenen 0.20 g in Lösung gehabt hat, d. h. ca. $^1/_3$ stärkere Pyridin-Konzentration anwandte. Was bei stark gefärbten Osazonlösungen Drehungsbestimmungen mit 0.0681 g (!) Substanz beweisen, bedarf nicht der Erörterung. Aus der minimalen, zur Drehungsberechnung angewandten Menge Osazon darf man wohl schließen, daß der Autor nicht allzuviel Substanz in Händen hatte, während ich[5]) nach fünfmaligem Umkrystallisieren meines Osazons noch mehrere Gramm Material besaß und nahezu 1 g auf Analyse und Drehungsbestimmung (l. c.) verwenden konnte. Betonen möchte ich noch, daß meine Drehungsbestimmungen[4]) mit dem *p*-Bromphenylosazon aus Gesamtpankreas zu total anderen Werten geführt haben, als sie Levene angibt. Hierauf geht er mit keinem Wort ein, so daß von weiteren Diskussionen mit ihm über diesen Gegenstand Abstand genommen werden muß.

[1]) Diese Berichte **41**, 2705 [1908].
[2]) Diese Berichte **42**, 2105, 2169 [1909].
[3]) Ztschr. für physiol. Chem. **56**, 218 [1908] und **57**, 157 [1908].
[4]) Diese Berichte **32**, 3386, Anm. 3 [1899].
[5]) Diese Berichte **42**, 3134 [1909].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26

Besondere Sitzung vom 3. Dezember 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Der Vorsitzende begrüßt die zahlreich erschienenen Gäste, darunter Hrn. Hassler aus Hamburg, Hrn. Dr. Pinnow aus Bremen, Hrn. Prof. Wheeler aus Nord-Carolina, Hrn. Prof. Scholtz aus Greifswald, Hrn. Dr. Hildebrandt aus Halle a. S., Hrn. Prof. Euler aus Stockholm und Hrn. Dr. Zimmermann aus Niederndodeleben. Er gibt dann Hrn. Prof. Dennstedt (Hamburg) das Wort zu seinem zusammenfassenden Vortrag:

»Über neuere Fortschritte auf dem Gebiet der forensischen Chemie«,

der durch eine große Zahl von Versuchen und Vorführungen erläutert wird.

Der Vorsitzende schließt die Sitzung mit folgender Ansprache:

»Sehr geehrter Hr. Kollege!

Wohl selten ist in einem einzelnen Vortrage so vielerlei behandelt worden, wie heute von Ihnen. Man wird daher an das Goethesche Wort erinnert: »Wer vieles bringt, wird manchem etwas bringen.« Ich glaube aber, die gespannte Aufmerksamkeit Ihrer Zuhörer und der lebhafte Beifall hat Ihnen schon gezeigt, daß wir alle Ihren Vortrag als ein Ganzes gewürdigt haben.

Sie haben uns einen Blick in das dunkle Gebiet der Täuschungen und des Betruges eröffnet, um zu erklären, wie es durch die Leuchte der Wissenschaft erhellt werden kann. In der Tat haben Sie es durchleuchtet, wie mit Röntgen-Strahlen, und gezeigt, daß alle Künste eines Sherlock-Holmes auf die Dauer nicht genügen, um Übeltaten zu verschleiern.

Ihre meisterhafte Behandlung der analytischen Methoden erinnert mich an die schöne Zeit vor 25 Jahren, in der Sie im Technologischen Institut der Universität arbeiteten.

Während Ihre Untersuchungen damals noch etwas Abgeschlossenes darstellten, wie der Benzolkern, sind nun so viele und so merkwürdige Seitenketten angegliedert, daß wir bewundernd davor stehen. Aber etwas ist unverändert geblieben: Die Frohnatur, mit der Sie alle Aufgaben anfassen, und die schon früher uns mit erheiterte. Ich danke Ihnen herzlich für die reichen Gaben dieses Abends.«

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Wichelhaus.	F. Mylius.

Sitzung vom 12. Dezember 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende legt das unten abgedruckte »Protokoll des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes« vor.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Levin, K., Berlin;
Rothgießer, Dr., Berlin;
Sparre, Dr. F., Delaware;
Müller, J., Marburg;
Roß, K., » ;
Basse, Dr. F. A., Breslau;
Rola, Dr. St. von, Wien II;
Modelski, Joh. von, Zürich V;
Grünkraut, A., » »;
Franzen, Dr. H., Altona-Bahrenfeld;
Jung, Dr. A., Niederschöneweide;
Heß, K., Jena.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Claaß, Dr. M., Hauptstr. 40a, Danzig-Langfuhr (durch A. Wohl und B. Mylo);
Birnie, Dr. St., Beurssteg, Rotterdam (durch P. Jacobson und H. Jost);
Schirm, Dr. E., Friedrichsruher Str. 20, Halensee-Berlin
Bachran, cand. phil. F., Dahlmannstr. 24, Charlottenburg
Telschow, cand. phil. E., Köthener Str. 39, Berlin
(durch S. Gabriel und A. Stähler);

Strauß, Dr. med. H., Hildebrandtstr. 20, Berlin (durch H. Pringsheim und L. Kaufmann);

Malengreau, Prof. Dr. F., Rue Marie-Thérèse 25, Louvain (durch L. und P. Henry);

Theodorescu, Dr. G., Calea Masilor 190, Bukarest (durch H. Leuchs und E. Königs);

Baker, J. L., Stainesbury Holt, Kingston Roud, Staines (durch M. Forster und G. Morgan);

Ostersetzer, cand. phil. A., Alleestr. 2, Klosterneuburg b. Wien
Pollak, stud. phil. M., Lazarettgasse 3, Wien
Winternitz, stud. phil. P., Praterstr. 13, Wien
(durch A. Franke und M. Kohn);

Wolfheim, cand. phil. F., Schillerstraße 15/16,
Bachstez, cand. phil. M., Kantsr. 46.
Charlottenburg, (durch S. Gabriel und J. Colman);

Supan, Dipl.-Ing. A., Fürstenstr. 97,
Rehorst, cand. chem. K., Opitzstr. 45,
Lange, cand. chem. F., Salzstr. 15a.
Bartsch, cand. chem. B., Piastenstr. 16.
Breslau (durch E. Buchner und K. Langheld);

Kumagawa, Prof. Dr. M., Physiologisches Institut der Universität,
Kakiuchi, Dr. S., Dozent a. d. Universität.
Tokio (durch C. Harries und O. Mumm);

Rosenbusch, cand. chem. R., Göttingen
Lautsch, Dr. H., Staßfurt.
(durch O. Wallach und A. Kötz);

Wollemann, cand. chem. J., Bürgerstr. 66, Göttingen (durch O. Wallach und W. Borsche);

Gebhard, Dr. K., Königsteiner Str. 56c, Höchst a. M. (durch K. Böttcher und W. Unverzagt);

Arndt, Fr., Henkestr. 28,
Schmidt, W. A., Hauptstr. 69.
Reinkober, K., Obere Karlstr. 28,
Eichhorn, W., Bruckerstr. 4,
Schneider, Chr., Marquardsenstr. 9,
Fratkin, Z., Bohlenplatz 7,
Seybold, Fr., Chem. Laboratorium,
Bölian, W., Theaterplatz 3,
Schmidt, W., Goethestr. 36,
Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);

Jakubowski, Dr. Z. von, Technische Hochschule, Lwow (Galizien) (durch St. von Niementowski und Br. Pawlewski);

Gwinner, H. von, Rauchstr. 1, Berlin (durch W. Schöller und R. Lepsius);

Ihlder, Dr. H., Wildau, Kr. Teltow (durch A. Bannow und F. Wilcke);

Bilecki, R., Boppstr. 4, Berlin
Häberle, R., Kurfürstenallee 38, Charlottenburg
Wassuchnow, A., Roscherstr. 15, Charlottenburg
Weinberg, W., Achenbachstr. 9, Berlin W.
Frl. Traube, A., Bamberger Str. 53, Berlin W.
(durch A. Rosenheim und R. J. Meyer);

Rollett, Dr. A., Waldallee, Schwanheim b. Frankfurt a. M. (durch H. Steudel und R. Pschorr);

Reich, P., Quitzowstr. 108, Berlin NW. (durch S. Gabriel und R. Pschorr).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von J. Tröger und E. Baur. Für 1905—1908. Heft 18 und 19. Braunschweig 1910.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Protokoll

über die Sitzung des Ausschusses zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes zu Berlin im „Hôtel Continental" am 14. Oktober 1910, vormittags 11 Uhr.

Anwesend sind:

Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. K. v. Buchka
Prof. Dr. A. Beythien
Prof. Dr. A. Bömer
für die freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker;

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. C. Duisberg für den Verein Deutscher Chemiker;

Hofrat Dr. A. Forster für den Verband selbständiger öffentlicher Chemiker;

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Marckwald für die Deutsche Chemische Gesellschaft.

Den Vorsitz führt Professor Dr. Bömer, das Protokoll Professor Dr. Beythien.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung, begrüßt die Erschienenen und widmet sodann dem am 17. August d. J. verstorbenen Mitgliede des Ausschusses, Hrn. Dr. J. Treumann, der seit der Gründung des Ausschusses diesem als Mitglied angehört hat, warme Worte der Anerkennung für seine Tätigkeit im Ausschusse und gibt der Gewißheit Ausdruck, daß die Mitglieder des Ausschusses ihm ein ehrendes Andenken bewahren werden. Er teilt ferner mit, daß an Stelle des Verstorbenen Hr. Professor Dr. Hintz-Wiesbaden vom Verbande selbständiger öffentlicher Chemiker in den Ausschuß gewählt sei.

I. Eingaben an das Reichsamt des Innern und das Preußische Kultusministerium. Der Vorsitzende verliest den Wortlaut der am 13. September d. J. abgegangenen Eingaben, die der Ausschuß in seiner letzten Sitzung[1]) beschlossen hatte. Um diese Eingaben durch mündliche Aussprache zu erläutern und zu ergänzen, begaben sich die Teilnehmer nach Schluß der Sitzung in die genannten Behörden, wo sie in sehr zuvorkommender Weise empfangen wurden und Gelegenheit fanden, die Wunsche des durch den Ausschuß vertretenen Chemikerstandes vorzutragen.

II. Seitens eines Mitgliedes des Ausschusses wird auf die Unzuträglichkeiten hingewiesen, die dadurch verursacht werden, daß auch immature Studierende der Chemie zum »Verbandsexamen« zugelassen werden. Diese Chemiker bezeichneten sich, namentlich, wenn sie den Doktorgrad nicht erlangt hätten, später in den Fachzeitschriften bei Stellengesuchen und ähnlichen Anlässen vielfach als »Verbandschemiker« und suchten dadurch offenbar den Anschein zu erwecken, als ob sie ein staatliches Examen abgelegt hätten. Der Ausschuß beschließt, an den Vorsitzenden des »Verbandes der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen« das Ersuchen zu richten, im Interesse der Hebung des Chemikerstandes nur mature Studierende der Chemie zum Verbandsexamen zuzulassen.

III. Veröffentlichung der Ausschuß-Protokolle. Der Ausschuß beschließt, bei dem bisherigen Gebrauche zu bleiben, die Protokolle möglichst am gleichen Termine nur in den Organen der im Ausschusse vereinigten Verbände zu veröffentlichen und der übrigen Fachpresse den Abdruck der Protokolle nach diesen Veröffentlichungen anheimzugeben.

Professor Dr. Bömer. Dr. Beythien.

[1]) Vergl. diese Berichte **43**, 2075—2077 [1910].

Die sub I erwähnten Eingaben haben den folgenden Wortlaut:

Münster, den 13. September 1910.

Betrifft Neuregelung der Prüfungsordnung für Nahrungsmittelchemiker.

Ew. Exzellenz

beehrt sich der unterzeichnete »Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes«, in dem vertreten sind:

die »Deutsche Chemische Gesellschaft«,
die »Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker«,
der »Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands«,
der »Verein Deutscher Chemiker«

und der daher eine Vertretung sämtlicher deutschen Chemiker darstellt, das Nachstehende ehrerbietigst vorzutragen.

Während bei allen anderen gelehrten Berufen das Reifezeugnis einer neunklassigen höheren Schule ohne jede Ausnahme die Grundbedingung für die Zulassung zum Studium ist, soll nach zuverlässigen Nachrichten die Reichsregierung bei der in Schwebe begriffenen Neuregelung des Examens für Nahrungsmittelchemiker, des einzigen bis jetzt bestehenden Staatsexamens für Chemiker, beabsichtigen, die bisher bestehenden Ausnahmen für die Zulassung immaturer Apotheker beizubehalten.

Der ehrerbietigst unterzeichnete Ausschuß ist der Ansicht, daß mit Rücksicht auf die Schwierigkeit des Chemiestudiums und die große Bedeutung der Chemie in Wissenschaft und Praxis die unbedingt notwendige gründliche Vorbildung durch das Reifezeugnis einer neunklassigen höheren Schule nachgewiesen, und daß daher dieses Reifezeugnis auch ohne Ausnahme als Grundbedingung für die Zulassung zum Examen für Nahrungsmittelchemiker gefordert werden müsse. Er glaubt, daß diese Forderung um so mehr berechtigt ist, als auch die deutschen Universitäten und Hochschulen für die Verleihung eines akademischen Grades nunmehr allgemein die Maturität als Grundbedingung fordern.

Aus den vorgetragenen Gründen bittet der Ausschuß Ew. Exzellenz, diesem auch bereits von verschiedenen anderen Chemikerkreisen an das Reichsamt des Innern gerichteten Gesuche bei der in Aussicht stehenden Neuregelung des Examens für Nahrungsmittelchemiker geneigtest Folge geben zu wollen.

In Ehrerbietung
der »Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes«.

Im Auftrage
der z. Z. geschäftsführenden Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker
gez. Prof. Dr. Bömer.

An
den Kaiserlichen Staatssekretär des Innern, Königlichen Staatsminister
Hrn. Delbrück, Exzellenz,
Berlin.

Münster, den 13. September 1910.

Betrifft Beaufsichtigung der nichtstaatlichen öffentlichen Untersuchungsanstalten.

Ew. Exzellenz

beehrt sich der unterzeichnete »Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes«, in dem vertreten sind:

die »Deutsche Chemische Gesellschaft«,
die »Freie Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker«,
der »Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands«,
der »Verein Deutscher Chemiker«

und der daher eine Vertretung sämtlicher deutschen Chemiker darstellt, das Nachstehende ehrerbietigst vorzutragen.

Durch Ew. Exzellenz Runderlaß vom 2. März d. J., betreffend die Nahrungsmittelkontrolle, soll die Beaufsichtigung der nichtstaatlichen öffentlichen Untersuchungsanstalten bezüglich ihrer allgemeinen Einrichtungen und ihrer Untersuchungstätigkeit durch den Regierungs- und Medizinalrat oder den ärztlichen Hilfsarbeiter bei den Regierungen erfolgen und nur unter besonderen Umständen auf Grund eines Antrages an Ew. Exzellenz ein chemischer Sachverständiger hinzugezogen werden.

Der ehrerbietigst unterzeichnete Ausschuß ist der Ansicht, daß bei der Beaufsichtigung der Untersuchungsanstalten bezüglich ihrer allgemeinen Einrichtungen und ihrer Untersuchungstätigkeit entweder der Beaufsichtigende dieselbe Ausbildung wie der Beaufsichtigte haben, d. h. in diesem Falle approbierter Nahrungsmittelchemiker sein muß, oder daß wenigstens bei der Beaufsichtigung ein approbierter Nahrungsmittelchemiker stets hinzugezogen werden muß und nicht nur unter besonderen Umständen hinzugezogen werden kann. Es sei gestattet, darauf hinzuweisen, daß auch bei jeder Apothekenrevision durch den zuständigen Regierungs- und Medizinalrat ein approbierter Apotheker hinzugezogen wird. Wenn diese Zuziehung eines Fachmannes bei der Apothekenrevision im staatlichen Aufsichtsinteresse von Ew. Exzellenz für erforderlich gehalten wird, so erscheint dies bei der Beaufsichtigung der Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalten noch viel mehr geboten, da hier die Beurteilung der Einrichtungen und der Tätigkeit noch bedeutend mehr spezielle Kenntnisse und Erfahrungen erfordert als die Revision einer Apotheke.

Der Ausschuß gibt sich der Hoffnung hin, daß Ew. Exzellenz vorstehendes Gesuch einer geneigten Erwägung unterziehen werden.

In Ehrerbietung
der »Ausschuß zur Wahrung der gemeinsamen Interessen des Chemikerstandes«.
Im Auftrage
der z. Z. geschäftsführenden Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker
gez. Prof. Dr. Bömer.

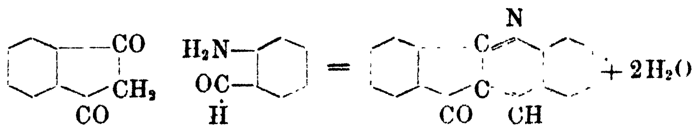
An
den Königl. Preußischen Staatsminister, Minister der geistlichen, Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten,
Hrn. von Trott zu Solz, Exzellenz,
Berlin.

Mitteilungen.

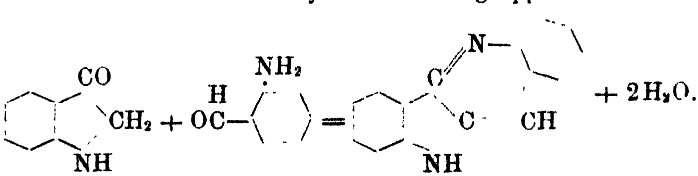
542. E. Nölting und O. R. Steuer: Über Chindolin und Thiochindolin.

(Eingegangen am 29. November 1910.)

Bei der Kondensation von Indandion (Diketohydrinden) mit *o*-Nitrobenzaldehyd und nachheriger Reduktion oder mit *o*-Aminobenzaldehyd haben Nölting und Blum[1]) unter Austritt von 2 Molekülen Wasser eine Verbindung erhalten, für welche sie die Konstitution eines cyclischen Ketons, Phenylen-chinolylen-keton feststellten:



Bei der vollkommenen Analogie des Indoxyls mit dem Indandion in seinem Verhalten gegenüber Aldehyden, hielten wir es für sehr wahrscheinlich, daß aus Indoxyl (bezw. Indoxylsäure) mit *o*-Amino-benzaldehyd, eine entsprechende Verbindung entstehen würde, die aber natürlich an Stelle der Carbonyl- eine Imidogruppe enthalten müßte:



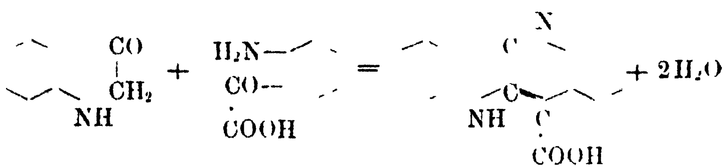
Der gleiche Körper konnte selbstverständlich auch entstehen, wenn man zuerst das Indogenid des *o*-Nitro-benzaldehydes darstellte und dieses dann reduzierte. Der Versuch hat unsere Voraussetzungen bestätigt; nach beiden Methoden erhielten wir den gesuchten Körper.

Wir teilten unsere Resultate der Badischen Anilin- und Sodafabrik mit. Diese hatte die Liebenswürdigkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, daß unser Körper bereits im Jahre 1906 von Fichter und Böhringer[2]), freilich auf einem ganz anderen Wege erhalten und unter dem Namen Chindolin beschrieben sei. Sie teilte uns ferner mit, daß das Chindolin, $C_{15}H_{10}N_2$, identisch sei mit dem Indolin, das Schützenberger[3]) durch Erhitzen von Indigoweiß mit Baryt und

[1]) Nölting und Blum, diese Berichte **34**, 2467 [1901].
[2]) Fichter und Böhringer, diese Berichte **39**, 3932 [1906].
[3]) Schützenberger, Compt. rend. **85**, 147 [1877].

Zinkstaub auf 180° und Sublimation des Reaktionsproduktes erhalten hatte und dem er die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ zuschrieb. Girand[1]), welcher die Untersuchungen Schützenbergers fortsetzte, erhielt dann durch Erhitzen von Indigo mit Hydrosulfit und Alkali einen Körper, den er für identisch mit dem Laurentschen Flavindin[2]) hielt, und der beim Erhitzen mit Zinkstaub oder auch für sich allein Indolin lieferte. Seiner Verbindung gab er die Formel $C_{32}H_{24}N_4O_5$.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat den Girandschen Körper auf einem anderen Wege, aus welchem sich auch sofort seine Konstitution ergibt, erhalten, nämlich durch Kondensation von Indoxyl und Isatin in alkalischer Lösung:



Er ist demnach Chindolin-carbonsäure.

Die genannte Fabrik hatte die Güte, uns eine größere Menge Chindolincarbonsäure zur Verfügung zu stellen, wofür ihr auch an dieser Stelle verbindlichster Dank ausgesprochen sei. Die bei unseren Versuchen verwendete Indoxylsäure verdankten wir der gleichen Geberin.

Was die Nomenklatur anbetrifft, so erscheint es uns angebracht, den von Fichter vorgeschlagenen Namen Chindolin weiter zu gebrauchen, da er die Konstitution der Verbindung in Erinnerung bringt und die Bezeichnung Indolin jetzt vielfach für das Dihydroindol angewendet wird.

Die weiter unten beschriebene, aus Oxythionaphthen (Thioindoxyl) erhaltene analoge Verbindung werden wir als Thiochindolin bezeichnen.

Kondensation von o-Nitro-benzaldehyd mit Indoxylsäure und nachherige Reduktion.

Die Kondensation verläuft bei Anwendung reiner Indoxylsäure mit äquimolaren Mengen; da aber das technische Produkt etwas zersetzt war und Indigo bezw. indigoartige, unlösliche Körper enthielt, wurde es in gewissem, dem Gehalte an Zersetzungsprodukten entsprechendem Überschuß angewendet. Die Indoxylsäure wurde in heißem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser kurze Zeit aufgekocht, vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat alsdann mit der essigsauren Lösung des

[1]) Girand, Compt. rend. **89**, 104 [1879]; **90**, 1429 [1880].
[2]) Laurent, Ann. d. Chem. **72**, 284 [1849].

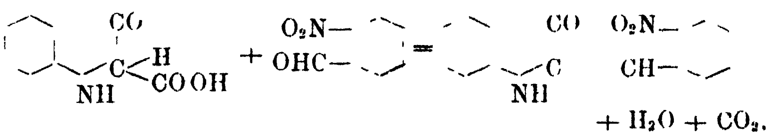
o-Nitrobenzaldehydes allmählich versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das rote Kondensationsprodukt scheidet sich aus, wird abfiltriert, zuerst mit verdünnter Essigsäure, hierauf mit Wasser gewaschen und endlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 217°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Chloroform, leicht in absolutem Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton.

0.1140 g Sbst.: 0.2804 g CO_2, 0.0372 g H_2O.

$C_{15}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 67.60, H 3.76.

Gef. » 67.08, » 3.69.

Die Reaktion geht also in normaler Weise vor sich.



Die Reduktion des Nitrokörpers kann in verschiedener Weise, z. B. mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung, mit Zinn und Salzsäure, mit alkoholischem Hydrosulfit usw., ausgeführt werden. In allen Fällen bildet sich das gleiche Produkt.

a) In eine eisessigsaure Lösung des Indogenides wird bei 80—90° so lange Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die braune Flüssigkeit hell wird und sich ein olivgrüner Niederschlag abscheidet. Hierauf gießt man in Wasser, macht alkalisch und filtriert den Niederschlag ab. Dieser besteht aus Zinkoxyd, überschüssigem Zinkstaub und dem Reduktionsprodukt, welches von den mineralischen Bestandteilen durch warmen Äther getrennt wird. Aus der alkalischen Lösung kann auch noch etwas Substanz durch Äther ausgezogen werden. Man destilliert alsdann die vereinigten ätherischen Lösungen ab und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Eventuell löst man ihn zunächst in Salzsäure, filtriert, fällt die Base wieder aus und krystallisiert wie vorher.

b) Man suspendiert das Indogenid in Wasser, fügt etwa das dreifache Gewicht Hydrosulfit und etwas Alkali hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Durch zeitweilige Zugabe von Lauge wird die Flüssigkeit stets alkalisch gehalten. Die Farbe des Produktes geht von rot in gelbgrün über. Nach etwa einer halben Stunde filtriert man, nimmt den Niederschlag mit Salzsäure auf, filtriert, fällt mit Alkali und krystallisiert aus verdünntem Alkohol.

Die so erhaltene Base ist in reinem Zustande fast farblos. Durch Sublimation erhält man sie entweder in Nadeln oder in Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 246°.

Für die nach der oben gegebenen Gleichung zu erwartende Verbindung $C_{15}H_{10}N_2$ berechnet sich ein Stickstoff-Gehalt von 12.84 %, gefunden wurden 12.77 %.

0.1334 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 743 mm).

Wie oben erwähnt, liegt hier das Fichtersche Chindolin vor.

Kondensation von *o*-Amino-benzaldehyd mit Indoxylsäure.

Äquimolekulare Mengen Indoxylsäure und *o*-Aminobenzaldehyd werden in salzsaurer Lösung etwa ½ Stunde gekocht. Die Base wird aus dem salzsauren Salze gefällt und wie oben gereinigt. Nimmt man die Kondensation bei Gegenwart von nur wenig Salzsäure vor und erhitzt nur kurze Zeit, so läßt sich das Indogenid des *o*-Aminobenzoldehyds fassen, welches aber einer näheren Untersuchung nicht unterzogen wurde.

Thiochindolin.

In Anbetracht der vollkommenen Analogie des Oxythionaphthens (Thioindoxyls) mit dem Indoxyl war es vorauszusehen, daß sich ein dem Chindolin analoges Thiochindolin erhalten lassen würde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die bei ihm angewendete Oxythionaphthen-carbonsäure war uns in liebenswürdigster Weise von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel zur Verfügung gestellt worden.

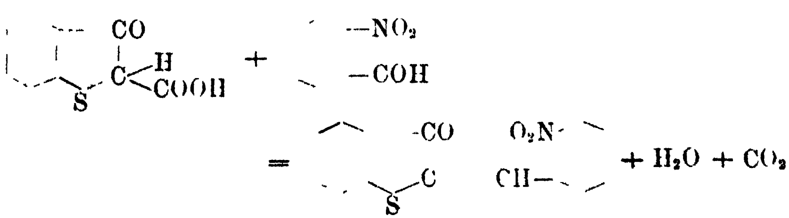
Thioindogenid des *o*-Nitro-benzaldehyds.

Die Kondensation wird in ganz analoger Weise wie bei der Indoxylsäure ausgeführt. Man löst die Oxythionaphthen-carbonsäure in siedendem Wasser oder in verdünntem Alkali, filtriert vom Ungelösten ab, versetzt mit einer essigsauren Lösung des *o*-Nitrobenzaldehydes und läßt einige Zeit kochen, bis die Abscheidung des orangerot gefärbten Kondensationsproduktes nicht mehr zunimmt. Man läßt erkalten, filtriert und krystallisiert aus Alkohol. Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 171°, löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, wenig in Ligroin und Äther.

0.1335 g Sbst.: 0.4153 g CO_2, 0.0441 g H_2O.

$C_{15}H_9SNO_3$. Ber. C 63.6, H 3.17.
Gef. » 64.4, » 3.69.

Die Reaktion verläuft also auch hier nach der Gleichung:



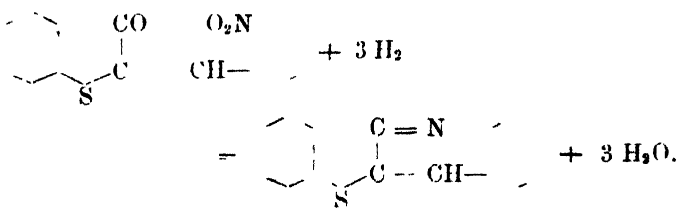
Die Reduktion wird am besten mit alkalischem Hydrosulfit ausgeführt. Man suspendiert den Nitrokörper in verdünntem Alkali und trägt allmählich bei ca. 80—90° trocknes Hydrosulfit ein. Das anfangs orangene Produkt wird nach und nach heller und schließlich hellgelb. Man filtriert, zieht den Niederschlag mit mäßig konzentrierter Salzsäure aus, filtriert wieder und fällt die Base mit Soda. Durch Auflösen in absolutem Alkohol befreit man sie von mitgerissener anorganischer Substanz, fällt mit Wasser und krystallisiert schließlich aus verdünntem Alkohol. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 169°. Man kann auch die heiße Lösung in absolutem Alkohol mit Salzsäure versetzen, wodurch das Chlorhydrat beim Erkalten ausfällt. Dasselbe wird abfiltriert und im Trockenschrank auf 100—130° erhitzt, wobei die gesamte Salzsäure entweicht und die Base zurückbleibt. Auch durch Wasser wird das Salz dissoziiert.

Das Thiochindolin ist in Wasser unlöslich, dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit konzentrierten Säuren gibt es gelb gefärbte Salze, die aber durch Wasser zerlegt werden.

0.136 g Sbst.: 0.3832 g CO_2, 0.052 g H_2O. — 0.1696 g Sbst.: 0.1635 g $BaSO_4$ (nach Carius).

$C_{15}H_9NS$. Ber. C 76.58, H 3.83, S 13.61.
Gef. » 76.81, » 4.27, » 13.23.

Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:



Das Thiochindolin ist, wie sich aus Vorstehendem ergibt, eine Base, aber eine erheblich schwächere als das Chindolin.

Das Chlorhydrat erhält man am besten durch Zusatz von Salzsäure zu der heißen Lösung der Base in absolutem Alkohol. Beim Erkalten fällt es in schönen gelben Nadeln aus.

0.2022 g Sbst. verlangten zur Neutralisation 14 ccm $^n/_{20}$-KOH.

Ber. HCl 13.46. Gef. HCl 13.06.

Das Pikrat wird erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und der Pikrinsäure; es ist ein gelber Niederschlag, der dem Pikrate des Chindolins äußerst ähnlich ist.

Chindolin und Thiochindolin färben Wolle, Seide und tannierte Baumwolle ganz schwach gelb, das Thioderivat noch schwächer als

Chindolin. Sie sind Chromogene, noch keine wirklichen Farbstoffe Das Jodmethylat des Methyl-chindolins färbt — wie Fichter und Böhringer schon beobachtet haben — Seide gelb an und zwar in nicht unerheblichem Maße; es färbte auch die beiden anderen Fasern. Ebenso verhalten sich das Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat auf Chindolin und das entsprechende Derivat des Thiochindolins.

Die Chindolin-carbonsäure ist dem Chindolin ähnlich, färbt aber etwas stärker. Das Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat zeigt ziemlich ausgesprochene Färbeeigenschaften und gibt Töne, die mehr ins Orangene spielen. Auf Scheurer-Streifen zieht Chindolincarbonsäure wenig; sie färbt Th, Zr, Y gelb, Cr hellolive, Fe schwärzlich olive, die übrigen Beizen sehr schwach. Das Dimethylsulfat-Einwirkungsprodukt färbt erheblich stärker und im allgemeinen in mehr orangenen Tönen. Es zieht ziemlich stark auf Ur und Bi.

Wir haben hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Acridinen und Acridiniumverbindungen; durch die Addition von Methyl und einem Säurerest an den tertiären Stickstoff wird die Färbekraft der Verbindungen erheblich erhöht.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

643. Eug. Bamberger: Notiz über das Verhalten von Essigsäureanhydrid bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 26. November 1910.)

Einer der ältesten chemischen Betriebe, die Darstellung von Aceton durch Destillation von essigsaurem Calcium, ist ein seinem Wesen nach unaufgeklärter Vorgang. Ich glaube, daß organische Salze — gerade wie anorganische — beim Erhitzen zunächst in »Baseanhydrid« und »Säureanhydrid« dissoziieren und aus Calciumacetat daher Kalk und Essigsäureanhydrid erzeugt werden, daß aber letzteres — vielleicht durch die Gegenwart des Kalks in beschleunigtem Maße — bei der hohen Temperatur seiner Entstehung sogleich in Kohlendioxyd und Aceton zerfällt.

Zur Prüfung dieser Ansicht führte ich im Oktober 1901, von meinem damaligen Assistenten Dr. E. Rust bestens unterstützt, einige wenige und flüchtige Versuche aus, welche zeigen sollten, ob Essigsäureanhydrid bei starkem Erhitzen die vermutete Zersetzung erleidet. Meine Absicht, den Gegenstand gründlicher zu verfolgen, kam leider nicht zur Verwirklichung; wenn ich im Folgenden dennoch über denselben berichte, so geschieht dies mit Rücksicht auf eine eben

erschienene Mitteilung von Schmidlin und Bergmann[1]) und in der Hoffnung, daß das Thema von andrer Seite aufgenommen und namentlich der Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Zersetzung des Essigsäureanhydrids studiert werde.

10 g des letzteren wurden in einer Bombenröhre 3 Stunden auf 300° gehalten, nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß bei 250° nur geringe Veränderung eintritt. Das beim Öffnen der Röhre entweichende Gas enthielt Kohlendioxyd; die Wandung war mit blättriger Kohle bedeckt. Man filtrierte die (noch unzersetztes Anhydrid enthaltende) Flüssigkeit durch ein Naßfilter, neutralisierte annähernd mit Ätzlauge und destillierte einen Teil ab. Das Kondensat schied auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin sehr bald wenige, gelbe, bei 147—148° schmelzende Nädelchen aus, die nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 147.5—148.5° schmolzen und als *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetons erkannt wurden.

Dann wurden zwei Röhren mit je 15 g Anhydrid 2 Stunden auf 290—300° (meist auf 295°) erhitzt, nach dem Erkalten geöffnet (starker Druck), wieder zugeschmolzen, abermals auf obige Temperatur gebracht und dies wiederholt, bis kein Druck mehr vorhanden war (Erhitzungsdauer 6 bezw. 7 Stunden). Der Inhalt der vereinigten Röhren — stark verkohlt, teilweise in pechartige Stoffe verwandelt und noch nach Anhydrid riechend — wurde mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und die grünbraune, grün fluorescierende Lösung zum Teil stufenweis abdestilliert. Die erste der drei Fraktionen roch stark nach *Aceton*; eine Probe gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung, deren Nuance mit derjenigen übereinstimmte, welche dem *Acetylaceton* unter gleichen Umständen eigen ist. Die Destillate wurden fast neutralisiert und nochmals in drei Fraktionen überdestilliert. Die erste, etwas trübe, schied auf Zusatz von Cupriacetat ein grünblau gefärbtes Salz ab, das im Aussehen und Verhalten von einem vergleichshalber dargestellten Präparat von Kupferacetylaceton nicht zu unterscheiden war; beim Erhitzen beider Salze im Glühröhrchen sublimierte ein wolliges Netzwerk feiner Nadeln, die in der Hitze grün, beim Erkalten wieder graublau gefärbt waren; auf dem Boden des Röhrchens war ein Kupferspiegel bemerkbar.

Die Menge des Acetylacetons war so gering, daß das Kupfersalz nicht analysiert werden konnte.

Das Filtrat des letzteren wurde neutralisiert, mit den beiden anderen Fraktionen vereinigt und nochmals so lange destilliert, bis *p*-Nitrophenylhydrazin in einer Probe keine Abscheidung mehr gab.

[1]) Diese Berichte **43**, 2821 [1910].

Dann wurde das Chlorhydrat des letzteren hinzugefügt und die sich ausscheidenden gelben Nadeln (Schmp. 140—145°, 0.21 g) nach einigem Stehen abfiltriert und erst aus wäßrigem Alkohol, dann aus Benzol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Das auf diese Weise wiederum erhaltene Aceton-Nitrophenylhydrazon ergab beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ein Destillat, in welchem Aceton durch die Jodoform- und die Riminische Reaktion[1]) nachgewiesen wurde.

Es steht also fest, daß sich bei starkem Erhitzen von Acetanhydrid sehr geringe Mengen Aceton und noch geringere von Acetylaceton bilden. Letzteres ist wahrscheinlich ein Produkt der Acetylierung von Aceton; ob dabei das Essigsäureanhydrid selbst oder das aus diesem bei hoher Temperatur entstehende Keten $CH_2:CO$[2]) die Acetylierung bewirkt, müßte erst festgestellt werden.

Wilsmore hat das Keten durch Überhitzen von Essigester-, Aceton- und besonders Essigsäureanhydrid-Dämpfen mittels des »Hitzdrahts«, Schmidlin und Bergmann[3]) haben es auf ähnliche Weise aus Acetondampf erhalten, den sie bei 500—600° durch ein mit Tonstücken gefülltes Verbrennungsrohr leiteten. Die Vermutung dieser Autoren, daß Wilsmores Synthese auf den Zerfall des Acetanhydrids in Kohlendioxyd und Aceton zurückzuführen sei und daher im Prinzip mit der ihrigen zusammenfalle, wird durch obige Versuche unterstützt.

Ich halte es für wohl möglich, daß die Spaltung des Anhydrids in Aceton und Kohlendioxyd ein umkehrbarer Vorgang ist,

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>O \rightleftharpoons CH_3.CO.CH_3 + CO_2,$$

dessen Gleichgewichtskonstante es bedingt, daß die Menge der rechts stehenden Stoffe äußerst gering ist. Dieser unschwer zu prüfenden Annahme widerspricht es nicht, daß bei der Destillation von Calciumacetat[4]) so große Mengen Aceton entstehen, denn bei der im offenen Gefäß ausgeführten Fabrikation wird das eine Dissoziationsprodukt des Acetanhydrids, das Kohlendioxyd, durch den zugleich erzeugten Kalk gebunden[5]) und das andere, das Aceton, destilliert kontinuierlich ab.

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr wird das Anhydrid zum weitaus größten Teil in andern Richtungen zersetzt; ist die Ge-

[1]) Chem. Zentralbl. **1898**, II, 183.

[2]) Wilsmore, Journ. Chem. Soc. **91**, 1938 [1907].

[3]) Diese Berichte **43**, 2821 [1910].

[4]) Auch hierbei entstehen viel Nebenprodukte — schon deshalb, weil rohes, holzessigsaures Calcium verwendet wird.

[5]) Bezw. es entweicht, wenn die Dissoziationstemperatur des Calciumcarbonats überschritten wird.

schwindigkeit dieser Reaktionen wesentlich geringer, als die des Zerfalls in Aceton und Kohlendioxyd; so ist es — ganz abgesehen von der Natur der Gleichgewichtskonstante — wohl verständlich, daß die Menge des Acetons sehr viel größer ist, wenn das Anhydrid im offenen Gefäß zerfällt.

Die Beobachtung, daß beim Erhitzen von Acetanhydrid etwas Acetylaceton entsteht, ließ es möglich erscheinen, daß dieser Körper auch unter den Nebenprodukten des aus holzessigsaurem Calcium fabrizierten Acetons enthalten ist. Ich fraktionierte daher — ebenfalls im Jahre 1901 — 500 g »Acetonöl«[1]), ohne indes das gesuchte Diketon auffinden zu können; auch im »Aceton-Nachlauf«[2]) war es nicht nachzuweisen.

Als 20 g Essigsäureanhydrid im Verlauf von 40 Minuten durch eine schwach nach abwärts geneigte, mit geglühten Porzellanstückchen gefüllte und in einem 285—290° heißen Bad von Rohphenanthren befindliche Kupferröhre hindurchtropften, sammelten sich in zwei gekühlten Vorlagen fast 20 g einer zwischen 132° und 138° übergehenden Flüssigkeit, die Acetylaceton nicht in merkbarer Menge enthielt und wohl zur Hauptsache aus unverändertem Essigsäureanhydrid bestand.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums.

544. R. Weißgerber: Über das Indol im Steinkohlenteer.

[Mitteil. a. d. Laborat. der Gesellsch. f. Teerverwertung m. b. H., Dbg.-Meiderich.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1910.)

Pyrrol und Carbazol sind schon seit langer Zeit als Bestandteile des Steinkohlenteers bekannt.

Während das erstere von Runge in gewissen Fraktionen der Rohbenzole aufgefunden wurde, wegen seiner schweren Zugänglichkeit aus diesen Rohmaterialen aber wohl sehr selten gewonnen worden ist, kann das Carbazol, zuerst von Graebe und Glaser im Rohanthracen aufgefunden, als einer der best untersuchten und leicht zu gewinnenden Teerbestandteile gelten. Das durch seine Konstitution mit beiden Körpern verwandte und in gewisser Weise das Übergangsglied zwischen ihnen bildende Indol ist dagegen bis jetzt noch nicht unter den Bestandteilen des Teers gefunden worden; seine große Zersetzlichkeit,

[1]) Das sind die bei der trocknen Destillation von holzessigsaurem Calcium entstehenden, in Wasser nicht löslichen Öle, von welchen mir seinerzeit die Firma Kahlbaum in Berlin größere Mengen freundlichst zur Verfügung stellte.

[2]) Den ich ebenfalls der Kahlbaumschen Fabrik verdankte.

sein niedriger Schmelzpunkt und seine sehr erhebliche Löslichkeit in allen organischen Solvenzien haben vermutlich dazu beigetragen, daß dieser Körper — obwohl aus Analogiegründen seine Anwesenheit im Teer zu erwarten war — bisher aus denjenigen Fraktionen, in welchen er seinem Siedepunkt nach zu vermuten war, noch nicht erhalten werden konnte. Trotzdem ergibt schon eine oberflächliche Untersuchung der Schweröle des Steinkohlenteers einen bemerkenswerten Anhalt für das Auftreten von Indol in diesen Ölen, denn sämtlich zeigen sie die auffallenderweise bisher an ihnen noch nicht beobachtete Fichtenspan-Reaktion außerordentlich kräftig und klar.

Das Indol ist nun in der Tat in diesen Ölen enthalten, und wenn auch die gebräuchlichen Methoden der Abscheidung reiner Teerprodukte, wie Krystallisation, Fraktionierung usw. in diesem Falle aus obigen Gründen versagen, so gelingt es dennoch, wie nachstehend beschrieben, das Indol aus einer etwa von 240—260° siedenden flüssigen Teerölfraktion zu isolieren.

Zur Erreichung dieses Zieles kann man sich der bis jetzt noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellten, schwach sauren Natur des Körpers bedienen und ihn in eine Alkaliverbindung überführen, welche sich mechanisch von allen Begleitern trennen läßt und beim Behandeln mit Wasser leicht das Indol zurückbildet.

Zwar haben schon Ciamician und Zatti[1]) eine solche Alkaliverbindung, und zwar eine Kaliumverbindung, bei den von ihnen vorgenommenen Kalischmelzen der homologen Indole vermutet, aber[2]) selbst ausgesprochen, daß derartige Körper sich nur schwierig bilden.

Auch die von Zatti und Ferattini[3]) beobachtete Bildung von Indolcarbonsäure bei gleichmäßiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Indol läßt das Auftreten einer Natriumverbindung des letzteren als Zwischenprodukt höchstens vermuten.

Demgegenüber konnte ich nun Folgendes feststellen:

Trägt man Natriumamid in geschmolzenes Indol ein und erhitzt, so erfolgt bei etwa 120—130°, lebhafter bei 150—160°, eine Entwicklung von Ammoniak, und das Amid geht unter Braunfärbung der ganzen Masse in Lösung. Beim Erkalten trübt sich indessen letztere, und bei genügender Konzentration scheidet sich das Indolnatrium als brauner, offenbar noch freies Indol enthaltender, halbfester Körper ab, welcher nach dem Extrahieren mit heißem Toluol das Indolnatrium als in der Kälte erhärtende, braunrote, amorphe Masse hinterläßt. Anscheinend reiner erhält man diese Verbindung

[1]) Diese Berichte **21**, 1930 [1888]. [2]) Diese Berichte **21**, 1925 [1888].
[3]) Diese Berichte **23**, 2296 [1890].

beim Behandeln von Indol mit Natrium, welches bei etwa 130° sich unter Wasserstoffentwicklung in dem Indol zu lösen beginnt, aber erst bei etwa 170—180° lebhafter mit diesem reagiert. Auch hier findet beim Abkühlen eine Ausscheidung des zunächst noch halbfesten Indolnatriums statt, doch geht auch dieses beim Behandeln mit Toluol in einen bräunlichen, beim Zerreiben sandig sich anfühlenden und bei etwa 140° wieder schmelzenden Körper über. Ähnlich verhält sich endlich auch Ätzkali, welches schon bei auffallend niedriger Temperatur, und zwar bei etwa 125—130° mit Indol unter Bildung einer Kaliumverbindung reagiert, welche in ähnlicher Weise wie die Natriumverbindung isoliert werden kann und dann als ziemlich helle, in der Kälte erhärtende Masse erhalten wird. Alle diese Alkaliverbindungen sind in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Kohlenwasserstoffen, völlig unlöslich und werden mit Wasser leicht und glatt in Indol und das entsprechende Hydroxyd gespalten, Eigenschaften, welche für die Gewinnung des Indols aus Teerölen von ausschlaggebender Bedeutung geworden sind.

Die Bildung des Indolnatriums z. B. aus Indol und Natrium erfolgt so leicht und glatt, daß sich ersteres auch aus ziemlich verdünnten Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln unter Anwendung dieser Reaktion mit gutem Erfolg extrahieren läßt. Diese für die Beurteilung der technischen »Indolschmelze« wichtige Tatsache ergibt sich aus nachstehendem Versuch, der zugleich ein recht reines, synthetisch verwertbares Indolnatrium liefert: 30 g Indol werden in 225 ccm technischem Methylnaphthalin gelöst und im Glaskolben, welcher mit einem kleinen Glasrührer ausgerüstet ist, mit 5.9 g Natrium im Ölbad unter gutem Rühren 3—3½ Stunden auf 190—200° erhitzt. Nach dem Erkalten findet sich das Indolnatrium als durchscheinende, hellbraune, zusammengeschmolzene Masse auf dem Boden des Gefäßes vor und kann durch Waschen mit Benzol leicht von den letzten Spuren der neutralen Öle befreit werden. Nach dem Zerlegen mit Wasser konnten durch Ausäthern und Destillieren aus diesem Indolnatrium 24.2 g krystallisiertes Indol, d. i. 80% der angewandten Menge, zurückgewonnen werden. Nebenprodukte waren nur als unbedeutender Destillationsrückstand im Fraktionskolben vorhanden.

Auf diese Weise bereitet, eignet sich das Indolnatrium auch zu Synthesen, z. B. zur Einführung organischer Gruppen in das Indol. Aus der großen Fülle der möglichen Kombinationen seien nur zwei Beispiele herausgegriffen:

1. Methyl-indole. Das auf oben beschriebene Weise gewonnene Indolnatrium wird unter Benzol im Mörser fein zerrieben und samt dem überstehenden Benzol in einen Kolben gegeben. Fügt man nun 36 g (1 Mol.) Jodmethyl hinzu und erwärmt etwa 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade, so sind die hellbraunen Splitter des Indolnatriums zu einem gelblichweißen, weichen Pulver von Jod-

natrium zerfallen. Durch Behandeln mit Wasser wird letzteres in Lösung gebracht und die Benzollösung, zuletzt im Vakuum, der Destillation unterworfen. Bei 19 mm Druck geht bei ca. 125—129° die Hauptmenge des Reaktionsproduktes als fast farbloses Öl über. Bei allmählich steigendem Thermometer folgen in geringer Menge Destillate, welche Krystalle ausscheiden. Diese lassen sich durch Abpressen und Umkrystallisieren aus Petrolbenzin weiter reinigen, sind aber nicht ganz einheitlich. Sie erweisen sich nach ihrem gesamten Verhalten — um das gleich vorwegzunehmen — als ein Gemisch von α- und β-Methyl-indol, aus welchem sich durch verlustreiches Umkrystallisieren ein fast reines Skatol vom Schmp. 90—92° gewinnen läßt. Das Hauptprodukt der in einer Gesamtmenge von ca. 85% der Theorie erhaltenen Methylindole besteht dagegen aus dem schon von E. Fischer und Hess[1]) erhaltenen und beschriebenen *N*-Methyl-indol und läßt sich u. a. auch mit Hilfe seines bei 150° schmelzenden Pikrats leicht identifizieren. Die Menge dieses Körpers macht etwa 9/10 der Gesamtausbeute aus.

2. Benzoyl-indol. Nicht ganz so glatt wie das Methylindol, aber doch unschwierig und mit befriedigender Ausbeute läßt sich ein noch unbekanntes Indolbenzoat aus Indolnatrium und Benzoylchlorid bereiten: Das wie oben gewonnene Indolnatrium wird unter Benzol zerrieben und, in diesem suspendiert, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt. Die Reaktion vollzieht sich sogleich unter Erwärmen des Kolbeninhaltes und wird durch etwa 2-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler vollendet. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge und Abdestillieren des Benzols hinterbleibt das Rohprodukt als dickes Öl, welches der Destillation im Vakuum unterworfen wird. Hierbei entfällt etwas unterhalb des Siedepunkts des Indols ein Vorlauf, welcher in der Hauptsache aus einem öligen Produkt von nicht aufgeklärter Natur besteht; sodann destilliert unter schnellem Steigen des Thermometers das Hauptprodukt der Reaktion als krystallisierende Fraktion (Sdp. 213° bei 16 mm Druck) in einer Menge von etwas über 50% der Theorie über, während noch höher siedende, anscheinend harzige Anteile im Destillationskolben verbleiben. Die erstarrte Mittelfraktion, welche nur noch geringe Mengen öliger Anteile enthält, läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in kompakten, rhombischen Tafeln vom Schmp. 67—68° erhalten. Leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Petrolbenzin.

---

[1]) Diese Berichte 31, 562 [1884].

0.2039 g Sbst.: 11.1 ccm N (17.5°, 774 mm). — 0.2007 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 775 mm).

$C_{15}H_{11}ON$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.39, 6.36.

Die neue Verbindung verhält sich wie ein echtes, substituiertes Benzamid, denn schon nach kurzem Kochen mit konzentrierter Natronlauge zerfällt sie glatt in Benzoesäure und Indol, so daß über ihre Zusammensetzung nach der Formel:

$$C_6H_4 \overset{CH}{\underset{N.CO.C_6H_5}{<>}} CH$$

wohl kein Zweifel sein kann.

Die Synthesen des Methylindols und des Indolbenzoates lassen einen Schluß auf die Konstitution des Indolnatriums zu. In beiden Fällen wurden aus dem festen, also kaum umlagerungsfähigen Indolnatrium die am Stickstoff substituierten Indole als Hauptprodukte der Reaktion erhalten, so daß es nicht unberechtigt erscheint, anzunehmen, daß das feste Indolnatrium zum weitaus größten Teil aus der Verbindung:

$$C_6H_4 \overset{CH}{\underset{N.Na}{<>}} CH$$

besteht. Andererseits deuten die Nebenprodukte der obigen Reaktionen aber auch darauf hin, daß in dem Indolnatrium, wenn auch in untergeordneter Menge, Verbindungen enthalten sind, welche das Natrium an dem α- und β-Kohlenstoffatom des Pyrrolringes im Indol enthalten. Über die Konstitution solcher Natriumverbindungen läßt sich allerdings auf Grund der Versuche Bestimmtes nicht aussagen, doch hat die Annahme derartiger Pseudoformen des Indols nach neueren Forschungen nichts Unwahrscheinliches mehr[1]).

Die Gewinnung der Alkaliverbindungen des Indols aus dem durch Ausschütteln mit Lauge und verdünnter Schwefelsäure von Phenolen und Basen befreiten. etwa von 240—260° siedenden Teeröl findet zweckmäßig in geschlossenen, eisernen Rührgefäßen statt, welche mit Thermometerstutzen, Destillierrohr usw. versehen sind und je nach der zu verarbeitenden Menge von beliebiger Größe gewählt werden können.

Der Verlauf und die Aufarbeitung einer derartigen »Indolschmelze« gestaltet sich dann kurz wie folgt:

In einem gußeisernen, ca. 10 l fassenden Rührkessel werden z. B. 7.5 kg des wie oben beschrieben vorbereiteten Teeröls mit 500 g Ätzkali 5 Stunden unter Rühren auf 190—200° erhitzt, worauf man das Rührwerk entfernt und die Schmelze erkalten läßt. Das unangegriffene Teeröl läßt

[1]) Vergl. Ciamician, diese Berichte 37, 4217 [1904].

sich hierauf völlig klar abziehen, und es findet sich nunmehr das Indolkalium als amorphe, braunrote, völlig erhärtete Masse neben überschüssigem Ätzkali am Boden des Gefäßes vor. Durch Waschen mit etwas Benzol entfernt man die letzten Spuren Teeröl und zerlegt sodann durch Übergießen mit 2—3 l Wasser die Alkaliverbindung. Der dunklen, ölhaltigen Lauge entzieht man das Indol am einfachsten durch Ausschütteln mit Äther, aus welchem nach dem Verdunsten das Rohindol als dunkles Öl erhalten wird. Eine einmalige Destillation im Vakuum entfernt geringe Mengen hochsiedender und harziger Anteile, indem gleichzeitig etwa 200 g technisch reines Indol als hellgelb gefärbtes öliges Destillat erhalten werden. Anstatt durch die Kaliumverbindung läßt sich mit gutem Erfolg das Indol dem Teeröl auch mit Hilfe der Natriumverbindung entziehen, welche, wie schon oben bemerkt, durch Einwirkung von Natriumamid oder von Natrium auf die Teeröle in einer empirisch festzustellenden Menge zu erhalten ist und Eigenschaften aufweist, welche denen der Kaliumverbindung völlig analog sind. Über die Ausführung und Aufarbeitung dieser Indolnatriumschmelzen ist nach Obigem kaum noch etwas zu bemerken; es genügt, bei Anwendung von Natriumamid die Schmelztemperatur auf etwa 150—160° 2 Stunden zu erhalten, während Natrium bei 190—200° etwa 4—5 Stunden zur Einwirkung gelangt. Bei der Anwendung von Natrium ist es übrigens von Vorteil, dieses unter gleichzeitigem Einleiten eines trockuen Ammoniakstromes zur Einwirkung zu bringen, wodurch nicht allein die Reaktionstemperatur erniedrigt, sondern auch ein besseres Absetzen des Indolnatriums bewirkt wird[1]).

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene, technisch reine Indol zeigt, obwohl von öliger, daher nicht einheitlicher Beschaffenheit, bereits alle charakteristischen Eigenschaften des reinen Indols. So besitzt es, wie dieses, einen besonders in der Verdünnung intensiv hervortretenden, anhaftenden Fäkalgeruch, zeigt selbst in großer Verdünnung noch sehr kräftig die Fichtenspanreaktion, verharzt leicht und vollständig beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, gibt eine zunächst zwar ölig ausfallende Nitrosoverbindung und läßt sich nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 130629 (B. A. & S. F.) in Indigo überführen. Aber auch das reine Indol läßt sich aus dem technischen Produkt ohne Schwierigkeiten und in ansehnlicher Menge gewinnen. Es kann dies auf verschiedene Weise geschehen. So scheidet bei gut vorfraktioniertem Ausgangsmaterial und Anwendung der Kalischmelze das technische Indol oft schon bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen des krystallisierten, reinen Produktes ab; andernfalls bewirkt ein Abkühlen des öligen Rohindols in Eiswasser oder Kältegemisch die Abscheidung oder, falls auch dieses

[1]) Die Gewinnung von Indol aus Steinkohlenteer ist der Ges. f. Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich durch Patente im In- und Auslande geschützt und wird seit Jahresfrist auf der Meidericher Anlage der genannten Gesellschaft betriebsmäßig ausgeführt.

Mittel versagt, so ist nach vorausgehendem Fraktionieren doch mit Sicherheit ein Auskrystallisieren der mittleren Fraktionen zu erwarten.

Durch möglichst rasches Abnutschen trennt man die so gewonnenen Krystalle von den flüssigen Anteilen und vollendet die Reinigung der ersteren durch Auswaschen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel. Man erhält auf diese Weise das Reinindol in großen farblosen Blättern vom scharfen Schmp. 51° und allen Eigenschaften des wohlcharakterisierten Körpers. Eine Analyse[1]) des »Indols aus Steinkohlenteer« bestätigt weiterhin seine Identität:

0.2578 g Sbst.: 0.7762 g CO_2, 0.1406 g H_2O. — 0.2092 g Sbst.: 0.6316 g CO_2, 0.1182 g H_2O. — 0.3102 g Sbst.: 33.4 ccm N (19.5°, 756 mm). — 0.2864 g Sbst.: 30.2 ccm N (19°, 756 mm). — 0.2338 g Sbst.: 24.65 ccm N (20°, 761 mm).

C_8H_7N. Ber. C 82.05, H 5.98, N 11.99.
Gef. » 82.12, 82.34, » 6.05, 6.27, » 12.22, 11.99, 12.01.

Auch auf rein chemischem Wege kann man aus dem technischen Indol das Reinprodukt gewinnen, und zwar durch Überführung des Rohindols in Indolcarbonsäure und Rückbildung des Indols aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure. Während das Indol unter den bald näher zu beschreibenden Bedingungen mit Leichtigkeit in seine Carbonsäure übergeht, vollzieht sich dieser Vorgang bei den im technischen Produkt vorhandenen flüssigen Beimengungen (Homologe?) augenscheinlich nur schwierig oder führt höchstens in geringer Ausbeute zu Verbindungen sauren Charakters, welche sich durch Umkrystallisieren leicht von der Carbonsäure des Indols trennen lassen. Zatti und Ferratini[2]) haben bereits Indol in kleinen Mengen durch gleichzeitiges Behandeln mit Natrium und Kohlensäure in Indolcarbonsäure übergeführt. Die von ihnen beschriebenen Versuchsbedingungen eignen sich indessen nicht für Herstellung größerer Quantitäten, auch ist die von den genannten Forschern angewandte Temperatur unnötig hoch gewählt.

Zweckmäßiger verfährt man für die Gewinnung von Indolcarbonsäure aus dem technischen Indol wie folgt:

300 g technisches Indol werden in einem geschlossenen eisernen Rührgefäß, in welches gleichzeitig ein Gaszuleitungsrohr eingeführt ist, mit 50 g Natrium 2 Stunden unter Rühren auf 190—200° erhitzt, worauf man unter Beibehaltung der Temperatur trockne Kohlensäure einleitet, bis der Inhalt des Gefäßes zu einem steifen, nicht mehr durch den Rührer knetbaren Brei geworden ist. Man läßt erkalten und zerlegt die Schmelze durch kaltes Wasser. Nach dem Absitzen des unverändert gebliebenen Indols entfernt man

[1]) Von Hrn. Dr. Haas ausgeführt. [2]) Diese Berichte 23, 2296 [1890].

dieses durch Abziehen, verdünnt und klärt die Lauge und fällt sie mit verdünnter Salzsäure aus.

Die ausgeschiedene Indolcarbonsäure wird auf der Nutsche gesammelt, gut ausgewaschen im Vakuum getrocknet und durch Anrühren und Auswaschen mit Toluol von geringen Mengen Verunreinigungen befreit. Eine weitergehende Reinigung kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol erfolgen, doch genügt in weitaus den meisten Fällen die Behandlung mit Toluol, in welchem die Carbonsäure selbst nur sehr schwer löslich ist. Die so gewonnene Indol-carbonsäure zeigt alle von ihren Entdeckern beschriebenen Eigenschaften. Im vorliegenden Falle hatte sie nur Interesse als Zwischenprodukt zur Gewinnung von Reinindol. Um letzteres zu bereiten, wird die getrocknete Säure im Fraktionierkolben im Vakuum auf 230—250° erhitzt, wobei unter Kohlensäureabspaltung das Indol bis zur völligen Erschöpfung des Kolbeninhalts überdestilliert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, doch darf nicht verschwiegen werden, daß das überdestillierte Indol Spuren unzersetzter, im Vakuum mit übergegangener Carbonsäure enthält, welche sich indessen in bekannter Weise leicht entfernen lassen.

Endlich bietet auch die von A. Hesse[1]) beschriebene Bisulfitverbindung des Indols ein gutes Mittel, um die Reinigung des technischen Produktes zu bewirken. Zu diesem Zweck wird letzteres mit einem reichlichen Überschuß technischer Bisulfitlösung längere Zeit gut durchgerührt, bis die Abscheidung des krystallisierten Hydrosulfonsäure-Derivats dem empirisch festzustellenden Gehalt des technischen Produktes an Reinindol annähernd entspricht. Man isoliert durch Nutschen und Abpressen und reinigt durch Auswaschen mit Methylalkohol. Durch Erwärmen mit Sodalösung wird die gereinigte Bisulfitverbindung leicht zerlegt und liefert hierbei in den meisten Fällen sogleich ein krystallisiertes Indol von genügender Reinheit. Es sei indessen hervorgehoben, daß bei längerer Einwirkung von Bisulfit offenbar auch ein Teil der flüssigen Anteile (homologe Indole?) sich mit dem Bisulfit zu festen Verbindungen vereinigt, welche nach dem Zerlegen mit Soda naturgemäß auch wieder flüssige, das Reinindol verunreinigende Verbindungen abscheiden. Da das Indol aus den technischen Gemischen zuerst von dem Bisulfit herausgelöst wird und überdies auch die Verbindung mit Bisulfit im vorliegenden Falle keineswegs so schnell erfolgt, als dies nach den Literaturangaben wohl beim reinen Indol der Fall ist, so ist trotz obiger Einschränkung dieses Verfahren der Indolreinigung doch recht brauchbar, zumal diese Prozesse anscheinend ohne jede Nebenreaktion verlaufen.

[1]) Diese Berichte **32**, 2615 [1899].

Bei 10—12-stündigem Durchschütteln des technischen Produktes mit der 5-fachen Menge 40-proz. Bisulfitlösung ließen sich meist etwa 20 % als Reinindol aus dem technischen Produkt in sehr reiner, krystallisierter Beschaffenheit abscheiden. Bei Wiederholung des Verfahrens mit den flüssig gebliebenen Anteilen wurden weitere Mengen des Reinproduktes gewonnen.

Mit der Auffindung des Indols im Steinkohlenteer ist die Gruppe der den Pyrrolkern enthaltenden Teerbestandteile vervollständigt und offenbar abgeschlossen. Pyrrol, Indol, Carbazol bilden eine Reihe, welche sich in mehr als einer Beziehung als vollkommenes Analogon der Reihe des Cyclopentadiens, Indens, Fluorens erweist. Ersetzt man die Methylen- oder Imidogruppe dieser Verbindungen durch Sauerstoff und Schwefel, so gelangt man bekanntlich zu zwei weiteren Gruppen von Teerbestandteilen, der Cumaron- und Thiophenreihe. Beide sind noch unvollständig: In der Cumarongruppe ist das Furan, in der Thiophengruppe sind Thionaphthen und Biphenylensulfid als Bestandteile des Teers noch nachzuweisen.

Daß auch diese Verbindungen sich im Steinkohlenteer finden werden, darüber kann für den Kundigen kaum ein Zweifel herrschen, aber auch hier werden wie beim Indol die Wege, die zur Isolierung dieser Körper führen, schwerlich diejenigen sein, welche seit langem zur Gewinnung reiner Bestandteile des Teers üblich sind; vielmehr wird es auch hier erforderlich werden, Methoden der Abscheidung zu finden, welche auf ganz neuen Bahnen die Auflösung des im Steinkohlenteer vorliegenden komplizierten Gemisches bewirken.

Hr. Dr. A. Dombrowsky hat mich bei dieser Arbeit in dankenswerter und erfolgreicher Weise unterstützt.

545. Wilhelm Wislicenus: Über Ester-Kondensationen mit Chlor-essigester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1910.)

Chloressigester kann bei Ester-Kondensationen sowohl die Rolle der Ester-Komponente, wie auch die der Methen-Komponente[1]) übernehmen, ohne daß durch das als Kondensationsmittel benutzte Natriumäthylat das Chlor in wesentlichem Betrage herausgenommen wird. So läßt sich aus Oxalester und Chloressigester der Monochlor-oxal-

[1]) Vergl. diese Berichte **43**, 1824 [1910].

essigester, mit Ameisensäureester in analoger Weise der Formyl-monochlor-essigester darstellen, und endlich lassen sich zwei Moleküle Chloressigester zu dem bisher noch nicht beschriebenen α,γ-Dichlor-acetessigester kondensieren. Mit dem Monobrom-essigester lassen sich dagegen diese Kondensationen nicht durchführen, wie Frl. v. Wrangell gefunden hat. Eine alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung z. B. führt diese Verbindung schon in der Kälte fast sofort in Kaliumbromid und Äthylglykolsäureester, $C_2H_5.O.CH_2.COOC_2H_5$, über.

Chlor-oxalessigester, $COOC_2H_5.CO.CHCl.COOC_2H_5$.

Diese Verbindung ist zuerst im Laboratorim von A. Hantzsch von Roubleff[1]) aus Oxalessigester und Sulfurylchlorid dargestellt worden. Eine genauere Beschreibung hat dann später A. Peratoner[2]) gegeben. Nach ihm ist der Chloroxalessigester ein Öl, das unter 120 mm Druck bei 160—170° siedet und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Oxalsäure und Chloressigsäure gespalten wird. Man kann den Chloroxalessigester nun auch nach folgendem Verfahren erhalten. Trocknes Natriumäthylat wird mit absolutem Äther und Oxalester in molekularer Menge übergossen. Nachdem es sich gelöst hat, wird in der Kälte die berechnete Menge Chloressigester portionenweise hinzugegeben. Am folgenden Tag wird die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht angesäuert, wobei sich ein Teil des Esters als gelbliches Öl ausscheidet, und zweimal ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit geglühtem Magnesiumsulfat gut getrocknet und hinterläßt beim Verdunsten den Chlor-oxalessigester als Öl. Er wird bei vermindertem Druck wiederholt fraktioniert. Schließlich siedet er bei 150—152° und 56 mm und bildet ein fast farbloses Öl von scharfem Geruch.

0.1340 g Sbst: 0.2138 g CO_2, 0.0624 g H_2O. — 0.2039 g Sbst.: 0.1306 g AgCl. — 0.1850 g Sbst.: 0.1178 g AgCl.

$C_8H_{11}O_5Cl$. Ber. C 43.1, H 5.0, Cl 15.9.
Gef. » 43.5, » 5.2, » 15.8, 15.9.

Bei 240° spaltet der Ester etwa die Hälfte der berechneten Menge Kohlenoxyd ab, während sonst die Oxalessigester-Derivate einer ziemlich glatten Kohlenoxydspaltung unterliegen. Die alkoholische Lösung gibt eine intensiv rote Eisenchloridreaktion.

Kupferacetat fällt ein lebhaft grünes Kupfersalz aus, dessen Krystalle im Exsiccator unter Änderung der Farbe in ein stumpfes Bläulichgrün verwittern. An der Luft tritt unter Gewichtszunahme die erste lebhafte Farbe wieder auf.

[1]) Ann. d. Chem. **259**, 267 [1890]. [2]) Gazz chim. Ital. **22**, II, 37 [1892].

Das Salz enthält also offenbar Krystallwasser. Durch Ammoniak wird aus dem Chloroxalessigester Oxamid abgespalten. Auch Phenylhydrazin reagiert zum Teil in ähnlicher Weise. Fehlingsche Lösung wird reduziert.

Da die Ausbeute nur etwa 28 % der Theorie betrug, wurde auch die alkoholisch-ätherische Kaliumäthylatlösung[1]) zur Kondensation benutzt. Dabei scheidet sich die Kaliumverbindung des Chloroxalessigesters als harzige Masse an den Gefäßwandungen ab. Eine wesentlich größere Ausbeute konnte aber nicht erzielt werden.

Formyl-chlor-essigester, $CHO.CHCl.COOC_2H_5$.

Wenn man zu der eben erwähnten Lösung von Kaliumäthylat in Alkohol-Äther ein Gemisch molekularer Mengen von Ameisensäureester und Chloressigester unter guter Kühlung und ständigem Umrühren hinzugibt, so bildet sich sofort ein gelblichweißer Niederschlag, der schließlich der ganzen Reaktionsmasse eine breiähnliche Konsistenz verleiht. Nach 12 Stunden wird filtriert. Die feste Verbindung ist die Kaliumverbindung des Formyl-chloressigesters, mit einer kleinen Menge von Chlorkalium verunreinigt. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt mit Eisenchlorid eine tief dunkelrote Lösung. Auf Säurezusatz scheidet sich ein Öl ab, das in Wasser etwas löslich ist und durch wiederholtes Ausäthern gewonnen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 75 % der Theorie. Es gibt eine intensiv violette Eisenchloridreaktion. Wenn man es wiederholt im Vakuum destilliert, so erhält man es ganz farblos. In diesem Zustand erstarrt es nach einigem Stehen zu einer Krystallmasse, die aus wenig Benzol, worin sie leicht löslich ist, in farblosen Blättchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 88—90°, ist aber nicht scharf. Der Geruch ist stechend scharf.

0.1909 g Sbst.: 0.2810 g CO_2, 0.0834 g H_2O. — 0.2868 g Sbst.: 0.2725 g AgCl.

$C_5H_7O_3Cl$. Ber. C 39.9, H 4.7, Cl 23 6.
Gef. » 40.1, » 4.9, » 23.7.

Der feste Formyl-chloressigester ist in Alkohol und Äther äußerst leicht, in Petroläther schwer löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit Kupferacetat ein grünes Kupfersalz, mit Eisenchlorid nur eine ganz schwache Rotviolettfärbung, nach dem Schmelzen der Krystalle tritt aber die violette Eisenchloridreaktion wieder intensiv auf. Offenbar liegt hier ein Desmotropiefall wie beim Formyl-phenylessigester vor, und die flüssige Form ist ein Enol:

$$CH(OH):CCl.COO.C_2H_5.$$

[1]) Vergl. diese Berichte **43**, 1826—1827 [1910].

Näher untersucht ist die Isomerie noch nicht.

Wenn man die kalte, wäßrige Lösung des zuerst erhaltenen Kaliumsalzes mit Benzoylchlorid schüttelt, so scheidet sich das Benzoat,

$$C_6H_5.CO.O.CH:CCl.COO.C_2H_5,$$

aus, das aus wenig Alkohol in großen, farblosen Tafeln vom Schmp. 90—91° krystallisiert.

0.1486 g Sbst.: 0.3056 g CO_2, 0.0594 g H_2O. — 0.2168 g Sbst.: 0.1218 g AgCl.

$C_{12}H_{11}O_4Cl$. Ber. C 56.6, H 4.3, Cl 13.9.
Gef. » 56.1, » 4.4, » 13.9.

Aus dem Formyl-chloressigester kann man das von Will[1]) beschriebene Osazon des Oxy-brenztraubensäureesters,

$$CH(N_2H.C_6H_5).C(N_2H.C_6H_5).COOC_2H_5,$$

leicht darstellen. Die wäßrige Lösung der Kaliumverbindung gibt mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin im Überschuß einen gelblichen Niederschlag, der in wenigen Sekunden zuerst dunkelgrün wird und sich darauf zu einem roten Harz zusammenballt. Beim Anreiben mit wenig warmem Alkohol wird die Masse krystallinisch und kann dann aus Benzol umkrystallisiert werden. Die gelben Kryställchen zeigen den von Will angegebenen Schmp. 222—223°. Zu demselben Resultat gelangt man, wenn man die alkoholische Lösung des Formyl-chloressigesters mit der auf 3 Mol. berechneten Menge Phenylhydrazin in der Kälte zusammenmischt. Die Lösung färbt sich gelb, dann rot und erstarrt in kurzer Zeit unter Selbsterwärmung zu einem Krystallbrei. Behandelt man diesen mit warmem Benzol, so löst er sich bis auf einen farblosen Rückstand auf. Der Rückstand ist Salmiak, aus der Benzollösung krystallisiert besonders leicht auf Zusatz von Petroläther das Hydrazon aus.

0.1588 g Sbst.: 0.3807 g CO_2, 0.0853 g H_2O. — 0.1662 g Sbst.: 26.6 ccm N (20.5°, 736 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_4$. Ber. C 65.8, H 5.8, N 18.1.
Gef. » 65.4, » 6.0, » 18.0.

α,γ-Dichlor-acetessigester, $CH_2Cl.CO.CHCl.COOC_2H_5$.

Bei der Synthese dieser bisher noch nicht bekannten Verbindung kondensieren sich zwei Moleküle Chloressigester mit einander, indem das eine die Rolle der Ester-Komponente, das andere, wie in den oben angeführten Fällen, die der Methen-Komponente übernimmt.

Übrigens ist eine Kondensation zweier Chloressigester-Moleküle schon früher von Erlenbach[2]) ausgeführt worden. Er benutzte als Kondensationsmittel metallisches Natrium in Äthersuspension. Er hat aber nicht den Dichlor-acetessigester, sondern dessen Umsetzungsprodukt mit Natriumäthylat,

[1]) Diese Berichte **24**, 3833 [1891].

[2]) Ann. d. Chem. **269**, 14 [1892].

den »Äthoxyl-monochlor-acetessigester« erhalten. Vermutlich hat er in den niedrigen siedenden Fraktionen seines Reaktionsproduktes auch den α,γ-Dichlor-acetessigester gehabt, ihn aber nicht rein darstellen können.

Wir verfuhren bei der Isolierung dieser Substanz in folgender Weise: Frisch bereitetes, alkoholfreies Natriumäthylat wird in einer warmen Porzellanschale, die mit einer durchlochten Gummihaube bedeckt ist, fein pulverisiert, mit absolutem Äther durchfeuchtet und dann unter Intensivkühlung mit einem Gemisch von Chloressigester und dem gleichen Volumen absoluten Äthers vermischt. Die Mengenverhältnisse sind so gewählt, daß auf 1 Mol. Natriumäthylat 2 Mol. Chloressigester treffen. Wenige Minuten nach dem Zusammengeben erstarrt die halbflüssige Mischung zu einem Krystallkuchen der neuen Natriumverbindung. Man läßt einige Stunden stehen, versetzt dann mit Eis und trennt die wäßrige von der ätherischen Schicht. Letztere enthält etwa $^1/_5$ des angewendeten Chloressigesters in unverändertem Zustand. Die erstere gibt beim Ansäuern eine ölige Ausscheidung, die mit Äther aufgenommen wird und etwa 60 % des angewendeten Chloressigesters ausmacht. Durch fraktionierte Destillation ließ sich der α,γ-Dichlor-acetessigester nur schwer von öligen Beimengungen befreien, die Destillate zeigten bei der Analyse meist einen etwas zu kleinen Chlorgehalt. Möglicherweise besteht die chlorärmere Beimengung aus dem Erlenbachschen Ester. Zur völligen Reinigung wurde der Umweg über das Kupfersalz, $(CH_2Cl.CO.\overset{|}{C}Cl.COOC_2H_5)_2Cu$, eingeschlagen. Zu diesem Zwecke löst man das Rohprodukt in der gleichen Menge Alkohol[1]) und läßt Kupferacetatlösung hinzufließen. Es scheidet sich ein dunkelgrüner Niederschlag ab, dessen Menge etwa die Hälfte der theoretischen beträgt. Es ist so gut wie rein. Man kann es in kleinen Portionen aus Benzol umkrystallisieren und erhält so mikroskopische grüne Nadeln, die bei 149° unter Zersetzung zu einer trüben, gelben Flüssigkeit zusammenschmelzen.

0.1269 g Sbst.: 0.0223 g CuO, 0.1599 g AgCl. — 0.0965 g Sbst.: 0.1213 g AgCl.

$C_{12}H_{14}O_6Cl_4Cu$. Ber. Cu 13.9, Cl 30.9.
Gef. » 14.1, » 31.2, 31.1.

Das reine Kupfersalz wurde mit der berechneten Menge zehnprozentiger Salzsäure und Äther geschüttelt, bis es zersetzt war. Die Ätherlösung wird mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und hinterläßt beim Verdunsten den α,γ-Dichlor-acetessigester in

[1]) Nachträglich wurde gefunden, daß die Ausbeute an Kupfersalz noch wesentlich besser wird, wenn man den Alkohol wegläßt und das Rohprodukt direkt mit wäßriger Kupferacetatlösung verreibt.

quantitativer Ausbeute als farbloses Öl, das in der Kälte erstarrt und einen scharfen, stechenden Geruch besitzt. Der Schmelzpunkt der möglichst gereinigten Substanz liegt bei 18—20°. Unter einem Druck von 15 mm siedet sie bei 118—120°.

0.2209 g Sbst.: 0.2890 g CO_2, 0.0759 g H_2O. — 0.3032 g Sbst.: 0.4324 g AgCl.

$C_6H_8O_3Cl_2$. Ber. C 36.2, H 4.0, Cl 35.6.
Gef. » 35.7, » 3.8, » 35.3.

Der Ester zeigt eine kirschrote, intensive Eisenchloridreaktion. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet er die »Ketonspaltung«, indem er sich gleichzeitig mit brauner Farbe löst. Durch Ausäthern erhält man als Spaltungsprodukt ein braunes Öl, das durch Destillation gereinigt wurde. Es siedet bei 167—172° und erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen, die bei 43° schmelzen. Der Geruch ist äußerst stechend, auf der Haut ruft die Substanz schmerzhafte Entzündungen hervor. Durch alle diese Eigenschaften ist sie als das symm. Dichlor-aceton, $CH_2Cl.CO.CH_2Cl$, charakterisiert, welches als Spaltungsprodukt des α,γ-Dichlor-acetessigesters zu erwarten war.

Bei den beschriebenen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. Emil Kleisinger und Dr. Alexander Ruthing in dankenswerter Weise unterstützt worden.

546. J. Houben und Th. Arendt: Über sekundäre Anthranilsäuren und den Übergang ihrer Nitrosoderivate in eine eigentümliche Klasse intensiv roter, wasserlöslicher Substanzen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1910.)

Es ist vor einiger Zeit gezeigt worden, daß mit Hilfe der rauchenden Salzsäure durch Natriumnitrit eine Anzahl am Stickstoff alkylierter Anthranilsäuren und Anthranilsäureester im Kern nitrosiert werden können, indem die Nitrosogruppe in *para*-Stellung zum Stickstoff tritt. Die zu prächtig grünen, schön krystallisierenden Verbindungen führende Reaktion gibt auch in solchen Fällen gute Resultate, wo eine Darstellung und Umlagerung des Nitrosamins nicht ausführbar ist.

Außer im Hinblick auf die Fischer-Heppsche Umlagerung waren die neu gewonnenen Nitrosoverbindungen von Interesse für uns

durch die Spaltung in Alkylamin und Chinonoxim-carbonsäure, die von Houben und Brassert[1]) zuerst ausgeführt, von Houben und Kellner[2]) zu einer äußerst glatten und bequemen gestaltet werden konnte.

Zur Ausdehnung dieser Reaktion versuchten wir zunächst, den Acetonrest in die Anthranilsäure einzuführen, und wir fanden ein bequemes Verfahren zur Gewinnung der Acetonyl-anthranilsäure. Dagegen gelang es hier weder durch direkte Substitution, noch durch Umlagerung des Nitrosamins, die 5-Nitroso-acetonyl-anthranilsäure zu erhalten.

Abgesehen von der Möglichkeit, durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Acetonyl- und Acetonyl-methyl-anthranilsäure zum Phenylamino- bezw. Phenylmethylamino-aceton zu gelangen, interessierte es uns aber besonders, einen genaueren Einblick als bisher in die Fischer-Heppsche Umlagerung zu erlangen. Überlegungen, auf die hier noch nicht näher eingegangen werden kann, veranlaßten uns schon früher[3]) zu dem Versuch, tertiäre, d. h. am Stickstoff disubstituierte Anthranilsäuren im Kern zu nitrosieren, und merkwürdigerweise ergab es sich, daß solche Anthranilsäuren in keiner Weise nitrosiert werden konnten. Neuerdings ist es uns, wie im experimentellen Teile beschrieben, zwar geglückt, den Dimethyl-anthranilsäureester in ein Kernnitrosoderivat zu verwandeln. Allein es zeigte sich, daß bei der Nitrosierung ein Methyl vom Stickstoff entfernt und unter gleichzeitiger Verseifung 5-Nitroso-monomethyl-anthranilsäure gebildet worden war.

Nachdem sich dieser Weg, zu Nitrosoderivaten tertiärer Anthranilsäuren zu gelangen, als ungangbar erwiesen hatte, suchten wir eine im Kern nitrosierte sekundäre Anthranilsäure, z. B. die 5-Nitrosomethylanthranilsäure nachträglich zu alkylieren oder zu acylieren. Dabei erhielten wir außerordentlich überraschende Resultate: Es vollzieht sich ein jäher Farbenumschlag; die intensiv grünen Nitrososäuren verwandeln sich in blutrote, in Wasser überaus lösliche Verbindungen mit neuen charakteristischen Eigenschaften.

Obschon wir eine ziemliche Reihe dieser roten Verbindungen mit Hilfe verschiedener Nitroso-alkylanthranilsäuren und ihrer Abkömmlinge einerseits und von Jodalkylen, Säureanhydriden und -chloriden andrerseits erzeugen konnten, haben wir erst eine einzige derselben

[1]) J. Houben und Walter Brassert, diese Berichte **40**, 4739 [1907].
[2]) J. Houben und Erich Kellner, diese Berichte **42**, 2757 [1909].
[3]) J. Houben, diese Berichte **42**, 3189 [1909].

isolieren können, und zwar das Pyridinsalz einer Säure, die beim Schütteln einer Pyridinlösung von 5-Nitroso-methylanthranilsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Es gelang auch, den Stickstoff der Substanz zu bestimmen. Bei der etwas später angesetzten Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung war indessen schon Zersetzung eingetreten.

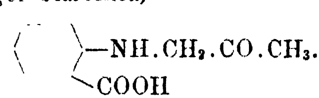
Nach dem Ergebnis der Stickstoffbestimmung ist in der Tat ein Acetyl in die Nitroso-methylanthranilsäure eingetreten. Angesichts der merkwürdigen Eigenschaften der neuen Substanzen muß es aber vorläufig noch unentschieden gelassen werden, an welcher Stelle das Acetyl eingetreten ist. Vielleicht ist eine chinoide Formel in Betracht zu ziehen, da die blutrote Farbe der neuen Körperklasse sowohl in saurer wie neutraler, wie alkalischer Lösung bestehen bleibt, während nach der Pilotyschen Regel wahre Nitrosokörper im gelösten bezw. flüssigen Zustande grün oder blaugrün sind.

Die weitere Untersuchung wird vermutlich den Weg zeigen, eine Anzahl der neuen Substanzen zu isolieren und zu charakterisieren. Sie dürften, so hoffen wir, ein neues Licht auf manche inzwischen gemachte Beobachtung werfen und vielleicht für die Erkenntnis der sich bei der Fischer-Heppschen Umlagerung vollziehenden Vorgänge von Bedeutung sein.

Experimentelles.

(Von L. Ettinger bearbeitet.)

Acetonyl-anthranilsäure,



5 g technischer Anthranilsäure werden mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat, d. i. 2.5 g, in 20 ccm Wasser gelöst und die äquimolekulare Menge Chloraceton, 2.6 g, zugegeben. Man kocht nun so lange am Rückflußkühler, bis ein deutlicher Farbenumschlag ins Rötliche bemerkbar wird, wozu man gewöhnlich eine halbe Stunde braucht, und läßt dann ca. 10 Stunden stehen. Es scheiden sich große, glasartige Krystalle aus, während am Boden sich eine schwarze, harzartige Masse absetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, die Krystalle, die fast reine Acetonyl-anthranilsäure vorstellen, möglichst von der schwarzen Schicht getrennt. Die Reinigung der amorphen Ausscheidung bewirkt man durch Lösen der schwarzen Masse in Sodalösung, Aufkochen mit Tierkohle, Filtrieren und Ansäuern. Die ausfallende rötliche Acetonyl-anthranilsäure wird in Äther gelöst. Die ätherische Lösung, filtriert und verdunstet, gibt fast reine Säure vom Schmp. 168°. Krystallisation aus Chloroform erhöht den Schmelzpunkt auf 169—170°. Die Gesamtausbeute an gereinigter, aber nicht

umkrystallisierter Acetonyl-anthranilsäure beträgt 4.3 g = 60 % der Theorie. Ligroin und Petroläther lösen die Säure fast gar nicht, Benzol löst sie dagegen in der Wärme zu einer grünen Flüssigkeit, die beim Abkühlen fast gar nichts ausscheidet. Heißes Wasser löst nicht unbeträchtlich. In der Kälte scheiden sich aber nur wenige Krystalle aus. Alkohol löst leicht zu himmelblau fluorescierender Flüssigkeit. Die sodaalkalische Lösung fluoresciert hingegen stark grün.

0.1458 g Sbst.: 0.3326 g CO_2, 0.0740 g H_2O. — 0.1208 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 758 mm).

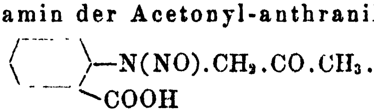
$C_{10}H_{11}O_3N$. Ber. C 62.13, H 5.80, N 7.26.
Gef. » 62.21, » 5.68, » 7.22.

Semicarbazon der Acetonyl-anthranilsäure, $HOOC.C_6H_4.NH.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.NH_2$. Eine ätherische Lösung der Acetonyl-anthranilsäure wird im Scheidetrichter kräftig mit Natriumbisulfitlauge geschüttelt. Es bildet sich ein Niederschlag der Bisulfitverbindung, die sich aus der ätherischen Lösung in zahlreichen weißen Kryställchen abscheidet. Man läßt unter wiederholtem Umschütteln eine Stunde lang stehen, filtriert dann den Niederschlag rasch ab, löst ihn in wenig Wasser und versetzt die — eventuell filtrierte — Lösung in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Semicarbazid-chlorhydrat, das in Wasser gelöst zugegeben wird. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man einmal auf, filtriert heiß, wäscht mit heißem Wasser und krystallisiert das Semicarbazon aus Eisessig um. Es ist in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Wasser fast gar nicht löslich. Bei 240—241° schmilzt es unter Zersetzung und reichlicher Ammoniakentwicklung.

0.1468 g Sbst.: 0.2828 g CO_2, 0.0726 g H_2O. — 0.1776 g Sbst.: 34.6 ccm N (18°, 769 mm).

$C_{11}H_{14}O_3N_4$. Ber. C 52.77, H 5.64, N 22.41.
Gef. » 52.54, » 5.53, » 22.76.

Nitrosamin der Acetonyl-anthranilsäure,



3 g Acetonyl-anthranilsäure werden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Eis abgekühlt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit, 1.5 g, in Wasser gelöst, versetzt. Man tut gut, die Nitritlösung vor Zugabe ebenfalls stark zu kühlen und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln oder Rühren zuzugeben. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit ein gelblicher Niederschlag aus, der gut mit Wasser gewaschen, im Exsiccator getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert wird. Man erhält weiße Kryställchen vom Schmp.

115—116° (Zers.). Sie geben die Liebermannsche Nitrosaminreaktion.

0.1378 g Sbst.: 0.2721 g CO_2, 0.0538 g H_2O. — 0.1660 g Sbst.: 18.2 ccm N (17.5°, 770 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 54.03, H 4.54, N 12.62.
Gef. » 53.85, » 4.37, » 12.85.

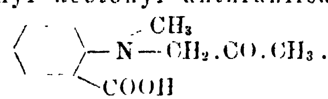
Das Nitrosamin löst sich leicht in Eisessig, fast gar nicht in Petroläther und Ligroin.

Versuch zur Umlagerung des Nitrosamins in 5-Nitroso-acetonyl-anthranilsäure.

Läßt man das Nitrosamin der Acetonyl-anthranilsäure mit alkoholischem Chlorwasserstoff stehen, so tritt sehr bald eine Rotfärbung auf. Es konnte aber weder die Bildung von Nitrosylchlorid, noch einer im Kern nitrosierten Acetonyl-anthranilsäure beobachtet werden. Ebensowenig führte mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessig, der sich in manchen Fällen vorzüglich geeignet erwies, die Fischer-Heppsche Umlagerung zu bewirken, zum Ziel. Auch bei längerem Stehenlassen in der Eiskälte fiel kein Niederschlag aus

Schließlich wurde versucht, das Nitrosamin mittels rauchender Salzsäure umzulagern. Doch auch dieser Versuch hatte nicht den gewünschten Erfolg. Vielmehr schien sich unter Abspaltung der Nitrosogruppe Acetonyl-anthranilsäure zurückzubilden.

Methyl-acetonyl-anthranilsäure,

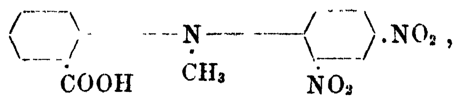


5 g Methylanthranilsäure werden mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat, 2.3 g, in Wasser gelöst, 2.7 g Chloraceton, die äquimolekulare Menge, zugegeben und dann am Rückflußkühler so lange gekocht, bis ein deutlicher Farbenumschlag ins Grünliche bemerkbar wird, was nach etwa einer halben Stunde eintritt. Man läßt erkalten und kühlt mit Eis, worauf sich ein dunkelgrauer Niederschlag abscheidet. Fällt eine dunkle, harzige Masse aus, so muß sie wie bei der Acetonyl-anthranilsäure gereinigt werden, d. h. mit Sodalösung und Tierkohle gekocht, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt werden. Der dunkelgraue Niederschlag läßt sich gut aus Ligroin umkrystallisieren, aus dem er in hellgrauen, kleinen Nädelchen vom Schmp. 123—126° herauskommt. Die Verbindung löst sich in absolutem Alkohol fast gar nicht, dagegen merklich in Äther, reichlich in Eisessig und in Aceton. Wasser kann als Krystallisationsmittel dienen. Benzol löst (in der Wärme) zu einer rötlichen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten nur wenig ausscheidet.

0.1328 g Sbst.: 0.3092 g CO_2, 0.0724 g H_2O. — 0.1212 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{11}H_{13}O_3N$. Ber. C 63.73, H 6.32, N 6.77.
Gef. » 63.50, » 6.10, » 6.93.

N-Methyl-2.4-dinitro-diphenylamin-2'-carbonsäure,



entsteht beim Kochen einer Lösung von 3 g Methylanthranilsäure mit 1.5 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Wasser und 4 g 1.3-Dinitro-4-chlorbenzol am Rückflußkühler. Man kocht so lange, bis ein Farbumschlag ins Rötliche eintritt, und läßt erkalten. Es scheidet sich ein roter Niederschlag aus, der abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen wird. Aus dem rötlichen Filtrat kann mit überschüssiger Salzsäure noch eine weitere Menge des Reaktionsproduktes gewonnen werden.

Es läßt sich aus 50-prozentigem Weingeist krystallisieren und wird so in gelben Nadelbüscheln erhalten; es löst sich beim Erwärmen gut in Eisessig, Chloroform, Benzol, Aceton und Toluol, ohne indessen aus diesen Lösungsmitteln sich beim Erkalten in größerer Menge wieder auszuscheiden. Ligroin und Petroläther lösen nur schwach.

Der Schmelzpunkt liegt bei 178°. Die Ausbeute betrug 3.2 g.

0.1438 g Sbst.: 0.2799 g CO_2, 0.0442 g H_2O. — 0.1208 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_6$. Ber. C 52.98, H 3.50, N 13.25.
Gef. » 53.08, » 3.44, » 13.07.

Die Säure löst sich natürlich auch in Sodalösung und kann durch Säure daraus in gelben Flocken oder Nadeln gefällt werden.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine Lösung von Dimethyl-anthranilsäure-methylester in rauchender Salzsäure.

2 g Dimethyl-anthranilsäure-methylester wurden in 10 ccm rauchender Salzsäure in der Kälte gelöst, in Eis gestellt und 1.2 g fein zerriebenes Natriumnitrit zugegeben. Es trat eine rötliche Färbung auf, die beim Stehen im Eis immer intensiver wurde. Man ließ zwei Tage im Eisschrank stehen und gab dann zu der gut gekühlten Lösung kalte Sodalösung. Man erhielt eine grünliche Lösung, die ausgeäthert wurde. Die über Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Auszüge hinterließen beim Abdampfen des Lösungsmittels ein dunkles Öl.

Enthielt dasselbe eine im Kern nitrosierte Verbindung, so mußte sich ein Azomethinderivat daraus gewinnen lassen. Das Öl wurde also in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten, alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzylcyanid, sodann mit etwas konzentrierter Natriummethylatlösung versetzt, bis fast zum Sieden erwärmt und dann sofort vom Feuer entfernt. Die Flüssigkeit wurde anfangs grünlich, dann violett, und es fiel auch ein nicht unbeträchtlicher Niederschlag aus. Man ließ zwei Stunden in Eis stehen, gab etwas Wasser hinzu und konnte dann mit kalter, verdünnter Schwefelsäure einen roten Niederschlag ausfällen, der gut mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Der rote Niederschlag wurde aus Ligroin krystallisiert und zeigte dann den Schmp. 201—203°. Dieser Wert, sowie das Verhalten der Verbindung schien anzuzeigen, daß man es mit dem Azomethinderivat der 5-Nitroso-methylanthranilsäure zu tun habe. Das wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0.0954 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{17}H_{14}N_4O_4$. Ber. N 16.57. Gef. N 16.72.

Es ist also bei der Nitrosierung nicht nur eine Verseifung des Dimethyl-anthranilsäureesters eingetreten, sondern zugleich eine Methylgruppe vom Stickstoffatom abgespalten worden.

Verhalten der 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure gegenüber Essigsäureanhydrid und Säurechloriden.

(Mit Th. Arendt bearbeitet.)

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von anthranilsaurem Alkali mit Säureanhydriden oder -chloriden wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Chlorkohlensäureester usw., so tritt sehr glatt ein Acyl in die Aminogruppe ein, und die Acyl-anthranilsäure fällt aus. Auf diesem Wege versuchten wir nun auch die 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure zu acylieren, um endlich zu den disubstituierten 5-Nitroso-anthranilsäuren zu gelangen.

Daß die hier am Stickstoff haftende Methylgruppe allein kein unüberwindliches Hindernis für den Eintritt des Acetyls bildet, wenn man nach dem bezeichneten Verfahren arbeitet, ergab sich daraus, daß die Methyl-anthranilsäure als Kaliumsalz in Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid geschüttelt, in guter Ausbeute Acetyl-methyl-anthranilsäure, $C_6H_4(COOH).N(CH_3).CO.CH_3$, lieferte. Die Säure krystallisiert gut in farblosen Blättchen aus Wasser und hat den Schmp. 192—193° [1]).

[1]) Vergl. Fortmann, Journ. f. prakt. Chem. [2] **55**, 123; H. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. [2] **62**, 135. — Hier ist allerdings ein etwas niedrigerer Schmelzpunkt angegeben.

0.1619 g Sbst.: 0.3687 g CO_2, 0.0839 g H_2O.

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.14, H 5.74.

Gef. » 62.11, » 5.80.

Mit noch größerer Leichtigkeit als der Acetylrest tritt die Carbomethoxygruppe in die Methylanthranilsäure ein [1]).

Als wir nun die in der berechneten Menge Sodalösung gelöste 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure mit einem Äquivalent Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung schüttelten, färbte sich die tiefbraunschwarze Lösung bald blutrot, und beim Ansäuern blieb die Farbe bestehen. Es schied sich indessen keine Substanz aus. Folglich mußte die Nitrososäure vollständig in Reaktion getreten sein. Das nun entstandene rote Produkt zu isolieren, erwies sich als überaus schwierig. Es ist spielend löslich in Wasser, so gut wie unlöslich in Äther, ist sowohl in neutraler wie saurer, wie alkalischer Lösung von der gleichen roten Farbe, die auch beim Kochen nicht verschwindet. Eine Rückverwandlung der Verbindung in die Nitrososäure gelang uns bisher in keiner Weise.

Ganz ähnlich verhält sich die Nitrososäure unter denselben Bedingungen gegen Chlorkohlensäureester. Hier entstehen besonders lebhaft gefärbte, bordeauxrote Verbindungen, die, in Wasser ungemein löslich, von Äther so gut wie nicht aufgenommen werden.

Noch eine ganze Anzahl von Säurechloriden und -anhydriden sind zu diesen Versuchen angewendet worden. Sie reagierten fast alle in der beschriebenen Art. Doch haben sich auch Kombinationen auffinden lassen, die zu ätherlöslichen Verbindungen zu führen scheinen. Darüber hoffen wir noch zu berichten.

Umsetzung der 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung.

Dieses Verfahren gestattete uns, einen den roten Körper wenigstens in Form seines Pyridinsalzes zu isolieren.

3.5 g 5-Nitroso-methyl-anthranilsäure wurden in Pyridin gelöst und mit 1.7 g Essigsäureanhydrid geschüttelt. Die schön smaragdgrüne Lösung der Nitrososäure färbt sich auf Zusatz des Anhydrids fast momentan blutrot. Kochen der Lösung bewirkt keine sichtbare Veränderung der roten Lösung. Sie wird mit absolutem Äther versetzt, wodurch ein braunroter Niederschlag ausfällt, der gründlich mit Äther gewaschen, sodann im Exsiccator getrocknet und analysiert wurde.

---

[1]) J. Houben und R. Freund, diese Berichte **42**, 3193 [1909].

0.1578 g Sbst.: 19.0 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{15}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 13.98. Gef. N 13.82.

Das Salz ist spielend mit blutroter Farbe in Wasser löslich und schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Es sei bemerkt, daß das Pyridinsalz der Nitroso-methyl-anthranilsäure intensiv grün in organischen Lösungsmitteln sich auflöst.

Eine ganze Anzahl von Nitrosoderivaten sekundärer Anthranilsäuren gibt, wie wir festgestellt haben, analoge Reaktionen wie die beschriebene, auch die Chinonoxim-carbonsäure, wenn sie in Pyridinlösung zur Anwendung kommt. Weiterhin geben auch die Ester der erstgenannten Säuren — allerdings erst beim Erwärmen — mit Säurechloriden und -anhydriden solche blutroten Verbindungen. Diese lassen sich anscheinend am leichtesten isolieren.

Wir setzen die Untersuchung der im Kern nitrosierten sekundären Anthranilsäuren und besonders der besprochenen roten Substanzen nach verschiedenen Richtungen fort und behalten uns dieselbe ausdrücklich vor.

547. Wilhelm Schlenk und Anna Herzenstein: Zur Kenntnis der Triaryl-methyle.

(5. Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 29. November 1910.)

I. Über die Konstitution der farblosen Modifikation des Triphenyl-methyls.

Nachdem der eine von uns gemeinsam mit T. Weickel den bestimmten Nachweis erbringen konnte, daß die farbigen Modifikationen der Triarylmethyle die wahren, monomolekularen Triarylmethyle darstellen, glaubten wir, daß nun auch über die Konstitution des farblosen, dimolekularen »Triphenylmethyls« kein Zweifel mehr möglich sei. Wir waren der Ansicht, daß diese Modifikation ohne Frage als Hexaphenyläthan angesprochen werden müsse. Längst vor uns haben bekanntlich verschiedene andere Chemiker, besonders Tschitschibabin, schon diese Ansicht vertreten.

Gleichwohl scheinen bei manchen Forschern noch immer einige Zweifel zu bestehen über die Konstitution des »farblosen Triphenylmethyls«. So sprach sich Schmidlin[1]) erst vor einigen Monaten da-

[1]) Diese Berichte 43, 1145 [1910].

hin aus, daß »ein endgültiger Beweis hierfür erst durch eine Synthese des Triphenyl-methyls durch erschöpfende Phenylierung des Äthans erbracht werden würde«.

Wohl der einzige Einwand, den man heute noch mit einiger Berechtigung gegen die Auffassung des »farblosen Triphenylmethyls« als Hexaphenyl-äthan machen kann, ist der Hinweis darauf, daß das Pentaphenyl-äthan, welches dem Hexaphenyl-äthan konstitutionell doch so nahe steht, in seinen Eigenschaften vom »farblosen Triphenylmethyl« nicht unwesentlich abweicht. Zwar ist die Behauptung Gombergs, das Pentaphenyläthan sei ein völlig stabiler Kohlenwasserstoff, bereits durch Tschitschibabin [1]) widerlegt; denn Tschitschibabin zeigte, daß sich die Verbindung beim Schmelzen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme zersetzt, und daß sie beim Erhitzen mit benzolischer Salzsäure auf 150° völlig gespalten wird unter Bildung von *symm.* Tetraphenyl-äthan, Triphenyl-methan und Triphenyl-chlormethan. In allerletzter Zeit haben ferner Norris, Thomas und Brown [2]) das Pentaphenyläthan durch Einwirkung von Sulfurylchlorid gespalten. Die das »farblose Triphenyl-methyl« am besten charakterisierende Eigenschaft, nämlich in Lösungsmitteln ohne Mitwirkung irgend welcher anderer chemischer Agenzien spontan in zwei freie Radikale zu dissoziieren, wurde aber bisher beim Pentaphenyl-äthan noch nicht beobachtet.

Auf Grund der Erfahrungen, welche wir in Bezug auf Dissoziationsfähigkeit am Dibiphenylen-diphenyl-äthan gemacht haben, lag es für uns nahe, zu untersuchen, ob sich für das Pentaphenyl-äthan nicht doch Anzeichen einer derartigen Dissoziationsfähigkeit und zwar in der Wärme bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel nachweisen lassen. Dabei ergab sich das wichtige Resultat, daß tatsächlich eine Spaltung im Sinne der folgenden Formel leicht eintritt:

$$(C_6H_5)_3C - \,\vdots\, - C(C_6H_5)_2H.$$

Erhitzt man nämlich im Reagensrohr die Lösung von Pentaphenyl-äthan in hochsiedenden Solvenzien (Benzoesäureäthylester, Anisol) unter einer Kohlensäure-Atmosphäre rasch zum Sieden, so nimmt sie sofort die tief gelbbraune Farbe einer heißen Lösung von Triphenyl-methyl an. Kühlt man die Lösung nun sofort mit Eiswasser wieder ab, so geht diese Färbung sogleich zu einem viel helleren Gelb zurück, ganz wie das auch bei den Triphenylmethyllösungen zu beobachten ist. Schüttelt man nun die Flüssigkeit mit nur wenig Luft durch, so wird sie augenblicklich farblos; sehr rasch

[1]) Diese Berichte **40**, 367 [1907]. [2]) Diese Berichte **43**, 2945 [1910].

kehrt die Färbung aber wieder, um erst nach wiederholtem Durchschütteln mit Luft dauernd zu verschwinden. Die Lösung zeigt also genau das merkwürdige und charakteristische Verhalten von Triphenyl-methyl-Lösungen. Da sie außerdem, wie wir fanden, Jod entfärbt, so ist am Auftreten des Triphenyl-methyls als Spaltungsstück des Pentaphenyl-äthans nicht zu zweifeln.

Von dem anderen Spaltungsstück, dem Diphenyl-methyl, ist zu erwarten, daß es sich sofort nach seiner Bildung zum stabilen *symm.* Tetraphenyl-äthan kondensiert. Um den einwandfreien Nachweis zu führen, daß die Spaltung des Pentaphenyl-äthans in heißen Lösungen wirklich in der oben skizzierten Weise verläuft, war nun also noch der Nachweis der Bildung von *symm.* Tetraphenyl-äthan zu führen. Zu diesem Zweck hielten wir die Lösung von 5 g Pentaphenyl-äthan in 50 ccm Benzoesäureäthylester eine Stunde lang am Rückflußkühler im Sieden, wobei wir, um den Luftsauerstoff fern zu halten, gleichzeitig Stickstoff in das Kolbchen einleiteten. Dann destillierten wir die Hauptmenge des Lösungsmittels ab (bis auf etwa 10 ccm) und ließen erkalten. Die braune Flüssigkeit erstarrte dann in einigen Stunden zu einem Brei von Krystallnadeln, welche abgesaugt und auf Tonteller abgepreßt wurden (Ausbeute etwa 1 g) und nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel absolutem Alkohol (unter Zusatz von Tierkohle) sich als reines *symm.* Tetraphenyl-äthan (Schmp. 208—209°) erwiesen.

0.0961 g Sbst.: 0.3286 g CO_2, 0.0600 g H_2O.

$C_{26}H_{22}$. Ber. C 93.41, H 6.59.

Gef. » 93.25, » 6.93.

Die Mischprobe mit *symm.* Tetraphenyläthan, welches auf anderem Wege[1]) dargestellt war und den Schmp. 209° besaß, schmolz ebenfalls bei 208—209°.

Weil das bei der Reaktion sich bildende Triphenyl-methyl durch Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln vollkommene Zersetzung erleidet unter Bildung von gelben amorphen Produkten, die uns anfangs die Isolierung des Tetraphenyl-äthans erschwerten, leiteten wir bei einigen Versuchen Sauerstoff über die kochende Lösung von Pentaphenyl-äthan in Benzoesäureäthylester; es sollte dadurch das entstehende Triphenyl-methyl sogleich zum Peroxyd oxydiert und so die Bildung seiner lästigen Zersetzungsprodukte vermieden werden. An Stelle des erwarteten Tetraphenyl-äthans erhielten wir dann aber stets *symm.* Tetraphenyl-äthylen (Schmp. 219°), welches offenbar durch Oxydation des zunächst sich bildenden freien Diphenyl-methyls entstanden war. Durch Oxydation von fertig gebildetem Tetraphenyl-

---

[1]) Vergl. Biltz, diese Berichte **26**, 1955 [1893].

äthan konnte es nicht entstanden sein, da letzteres, wie wir durch einen Versuch feststellten, unter gleichen Umständen von Sauerstoff nicht angegriffen wird.

0.1241 g Sbst.: 0.4269 g CO_2, 0.0687 g H_2O.

$C_{26}H_{20}$. Ber. C 93.97, H 6.03.

Gef. » 93.82, » 6.15.

Eine Mischprobe mit *symm.* Tetraphenyl-äthylen, welches durch Erhitzen von Diphenyl-brommethan dargestellt war [1]), und den Schmp. 219° besaß, schmolz ebenfalls bei 219°.

Die obigen Versuchsergebnisse zeigen, daß die merkwürdige Dissoziationsfähigkeit, welche das »farblose Triphenylmethyl« auszeichnet, auch dem Pentaphenyl-äthan in prinzipiell ganz analoger, nur graduell verschiedener Weise eigen ist. Damit scheinen uns aber auch die letzten Bedenken gegen die Auffassung des »farblosen Triphenylmethyls« als normales Hexaphenyl-äthan endgültig beseitigt zu sein.

II. Eine neue Bildungsweise von Hexaaryl-äthanen.

Die große Reaktionsfähigkeit des Halogens in den Triaryl-halogenmethanen und der Hydroxylgruppe in den Triaryl-carbinolen läßt erwarten, daß sich auch das an das Zentralkohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom in den Triaryl-methanen,

$$R_3 - C - H^*,$$

in mancher Beziehung als gelockert erweist. Auf diesen Gedanken gründeten sich verschiedene, von uns angestellte Versuche, durch Einwirkung von Triaryl-chlormethanen auf die entsprechenden Triarylmethane unter geeigneten Versuchsbedingungen Hexaaryläthane (bezw. Triaryl-methyle) zu erhalten.

Die Versuche, durch Anwendung verschiedener Kondensationsmittel das Ziel zu erreichen, schlugen alle fehl. Dagegen zeigte sich, daß die gewünschte Reaktion in einigen Fällen durch Belichtung sehr leicht zu erreichen ist.

Lösungen von »Triphenyl-methyl« erleiden im Sonnenlicht, wie bereits Gomberg fand, rasch vollkommene Zersetzung. Versuche zur Darstellung dieser Verbindung durch Lichtreaktion waren deshalb aussichtslos. Doch fanden wir, daß die benzolischen Lösungen von »Diphenyl-monobiphenyl-methyl« und von »Phenyl-dibiphenyl-methyl« in dünnwandigen Glasgefäßen vollkommen lichtbeständig sind. Wir stellten deshalb Versuche an, diese Verbindung durch Lichtreaktion zu erhalten, und verfuhren dabei folgendermaßen: Wir schmolzen kon-

[1]) Vergl. Boissieu, Bull. Soc. chim. **49**, 681 [1884]; Nef, Ann. d. Chem. **298**, 237 [1897].

zentrierte benzolische Lösungen molekularer Mengen von Diphenyl-monobiphenyl-methan und -chlormethan und ebenso von Phenyl dibiphenyl-methan und -chlormethan unter Kohlendioxyd-Atmosphäre in dünnwandige Reagensröhrchen ein und setzten die Röhrchen dann einige Stunden lang intensivem Sonnenlicht aus. Der Inhalt beider Gläschen nahm bald rötliche Färbung an, und zwar zeigte die eine Lösung die Nuance der Diphenyl-monobiphenyl-methyllösungen, die andere die Nuance der Phenyl-dibiphenyl-methyl-Lösungen, was besonders deutlich zutage trat, wenn man die Flüssigkeiten von oben, also in dickerer Schicht, beobachtete. Diese Färbungen rührten ohne Zweifel von der Gegenwart der entsprechenden Triarylmethyle her. Denn als wir die Gläschen öffneten und ihren Inhalt an der Luft in andere Röhrchen übergossen, trat augenblicklich Entfärbung ein.

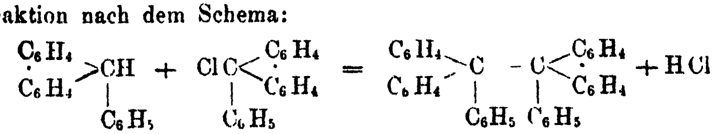
Die Menge der so gebildeten Triarylmethyle war aber in jedem Falle außerordentlich klein und stieg auch nicht bei längerer Belichtung. Der Lichtreaktion wirkt nämlich der entstehende Chlorwasserstoff entgegen, welcher, wie der eine von uns zusammen mit T. Weickel schon früher[1]) gezeigt hat, Tetraphenyl-dibiphenyl-äthan (Diphenyl-monobiphenyl-methyl) glatt in Diphenyl-monobiphenyl-methan und -chlormethan spaltet. Das bei der Belichtung sich einstellende Gleichgewicht

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_6H_5.C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH + ClC\!<\!\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_6H_4.C_6H_5\end{matrix}$$
$$\rightleftharpoons \begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_6H_5.C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\ldots C\!<\!\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_6H_4.C_6H_5\end{matrix} + HCl$$

liegt also sehr weit auf der linken Seite der Gleichung.

Läßt man die Glasröhrchen nach dem Belichten einige Stunden im Dunkeln liegen, so verschwinden die Färbungen wieder vollständig, indem sich die Ausgangsmaterialien zurückbilden. Wir haben hier also das Beispiel einer vollkommen umkehrbaren photochemischen Reaktion.

Dibiphenylen-diphenyl-äthan ist, wie wir früher[2]) bereits mitgeteilt haben, gegen Chlorwasserstoff ganz beständig. Versuche zu seiner Darstellung durch Belichtung waren deshalb besonders aussichtsreich. Tatsächlich zeigte sich auch, daß sich die Verbindung durch Lichtreaktion nach dem Schema:



leicht in quantitativer Ausbeute gewinnen läßt. Man setzt einfach eine kalt konzentrierte, benzolische Lösung molekularer Mengen von Bi-

---

[1]) Ann. d. Chem. **372**, 8 [1910]. [2]) Diese Berichte **43**, 1756 [1910].

phenylen-phenyl-methan (Phenylfluoren) und Biphenylen-phenyl-chlormethan in einem dünnwandigen Glasgefäß unter Luftausschluß einige Tage der Einwirkung des Sonnenlichtes oder des Lichtes einer Quecksilberlampe aus, filtriert dann die in reichlicher Menge ausgeschiedenen, schönen, weißen Krystalle des reinen Dibiphenylen-diphenyläthans ab und exponiert die abfiltrierte Lösung von neuem, bis eine Zunahme der ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr zu beobachten ist. Die Flüssigkeit raucht zuletzt beim Öffnen des Gefäßes ziemlich stark an der Luft infolge ihres Gehaltes an Chlorwasserstoff, welcher bei der Reaktion gebildet wird.

Das so dargestellte Dibiphenylen-diphenyl-äthan erwies sich als vollkommen rein und war absolut identisch mit dem Produkt, welches wir früher[1]) durch Einwirkung von Kupferbronze auf die heiße benzolische Lösung von Biphenylen-phenyl-chlormethan erhalten haben.

---

548. W. Ipatiew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. XXII. Hydrogenisation der Terpene.

(Eingegangen am 17. November 1910.)

In Gegenwart von katalytisch wirkendem Nickel findet, wie Sabatier und Senderens gezeigt haben[2]), eine Hydrogenisation der Terpene statt, unter Bildung von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen oder von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, je nach der Struktur der betreffenden Terpene. Limonen z. B. addiert vier Atome Wasserstoff und bildet Hydrocymol, während aus Pinen bei der Hydrogenisation ein Hydrocymen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ mit einer Doppelbindung im Kerne gebildet wird. Sabatier und Senderens untersuchten auch die Wirkung von reduziertem Kupfer auf Limonen, und da das Kupfer als Katalysator, wie sie gezeigt hatten, eine Addition von Wasserstoff nur an Doppelbindungen in aliphatischen Seitenketten hervorruft, addierte Limonen nur zwei Atome Wasserstoff unter Bildung eines Menthens $C_{10}H_{18}$.

G. Vavon[3]) untersuchte in letzter Zeit die Hydrogenisation einiger Terpen-Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Platinmohr. Pinen gibt beim Durchschütteln mit diesem Katalysator einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, aus Limonen wird ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ gebildet;

[1]) Diese Berichte **43**, 1753 [1910].
[2]) Compt. rend. **132**, 1333 [1901].
[3]) Compt. rend. **149**, 197 [1910].

nach ihren Eigenschaften sind diese Kohlenwasserstoffe denjenigen, welche Sabatier und Senderens bei der Hydrogenisation von Pinen und Limonen erhielten, ähnlich.

Die bis jetzt bei der katalytischen Hydrogenisation der Terpene erhaltenen Resultate sind noch zu unvollständig, als daß man irgend welche Regeln über den Verlauf dieser Reaktion bei einer Klasse von Verbindungen von einer so verschiedenartigen Struktur, wie wir sie bei den Terpenen finden, aufstellen könnte; ich entschloß mich deshalb, eine Reihe von Hydratationsversuchen in diesem Gebiet mit verschiedenen Katalysatoren unter hohem Druck vorzunehmen.

Hauptsächlich wurden Versuche über die katalytische Wirkung von Kupferoxyd auf den Verlauf der Hydrogenisation angestellt; mein Ziel war hierbei, einerseits die Möglichkeit der Anwendung dieses Katalysators bei der Hydrogenisation der Terpene, welche sehr häufig eine Doppelbindung im Kerne haben[1]), endgültig festzustellen, andererseits aber den Verlauf der Hydrogenisation von Verbindungen, welche zwei Doppelbindungen — im Kerne und in der Seitenkette — haben, näher kennen zu lernen.

Hydrogenisation des Limonens.

Zu den Versuchen wurde ein Limonen mit dem Sdp. 176° genommen; $d_{20} = 0.8595$; $[\alpha] = 75.50^{\circ}$. In einen Apparat mit einem eisernen Rohr wurden 25—50 g Limonen eingeführt und so lange erhitzt, bis keine Druckveränderung mehr stattfand. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tabelle auf S. 3548 zusammengestellt.

Wie die Tabelle zeigt, addiert Limonen bei der katalytischen Wirkung von Kupferoxyd oder reduziertem Kupfer (Kupferoxyd wirkt insofern besser, als es das Arbeiten bei einer niedrigeren Temperatur gestattet) Wasserstoff unter Bildung eines Menthens von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ oder eines Polymethylen-Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}$. In den Versuchen 1, 2 und 4 wird aus Limonen nach einer einmaligen Hydrogenisation ein Kohlenwasserstoff gebildet (wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Isomeren), welcher mit Nitrosylchlorid keine krystallinische Verbindung gibt, mit Brom ein flüssiges Bromid bildet, mit dem Nitrierungsgemisch energisch reagiert und Kaliumpermanganatlösung entfärbt; seine Analyse entspricht ziemlich nahe der Formel $C_{10}H_{18}$. Augenscheinlich beschränkt sich die Hydrogenisation auf die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die Doppelbindung in der aliphatischen Seitenkette unter Bildung des Kohlenwasserstoffes $CH_3-C_6H_8-CH<^{CH_3}_{CH_3}$.

---

[1]) Diese Berichte **43**, 3392 [1910].

Nr. der Versuche	Substanz	Katalysator	P am Anfang in Atm.	P am Schluß in Atm.	T°	Zeit in Stunden	d_{20}	α	Analyse Sbst. g	CO$_2$ g	H$_2$O g	C %	H %	Reaktionsprodukt.
1	Limonen	CuO	110	80	280°	18	—	18.20	0.1831 0.1837	0.5863 0.5874	0.2124 0.2107	87.33 87.27	12.89 12.75	Sdp. 173—176° Sdp. 176—185°
2	Limonen	CuO	120	74	300°	6	—	—	0.1721 0.1806	0.5513 0.5751	0.1989 0.2112	87.36 86.90	12.84 13.00	Sdp. 172—174° Sdp. 174—176°
3	Dihydrocarven	CuO	125	90	310°	12	0.8016	0°	0.1760	0.5574	0.2260	85.93	14.05	Sdp. 169—170°, mit dem Nitrier-Gemisch keine Reaktion
4	Limonen	Cu	129	78	330°	15	—	—	—	—	—	—	—	Sdp. 167—172°, starke Reaktion mit dem Nitrier-Gemisch
5	Hydriertes Limonen	Cu	120	103	320°	12	0.7965	0°	0.1440	0.5504	0.2207	86.26	14.10	Sdp. 169—170°, keine Reaktion mit dem Nitrier-Gemisch

$C_{10}H_{18}$. Ber. C 86.95, H 13.08.
$C_{10}H_{20}$ » » 85.71, » 14.29.

Wenn man jedoch diesen Kohlenwasserstoff einer nochmaligen Hydrogenisation unterwirft, findet die Anlagerung von weiteren zwei Wasserstoffatomen an die Doppelbindung im Kerne statt, und es bildet sich Menthan (*p*-Methyl-isopropyl-hexahydrobenzol), das nach seinen Eigenschaften dem von G. Vavon in Gegenwart von Platinmohr und von Sabatier und Senderens mittels reduziertem Nickel erhaltenen Kohlenwasserstoffe vollkommen entspricht.

Auf diese Weise wird Wasserstoff unter Druck von Limonen in Gegenwart von Kupferoxyd unter Bildung von Menthan addiert. Die Ausbeute ist äußerst befriedigend, denn es werden dabei nur sehr wenig Kondensationsprodukte gebildet.

Hydrogenisation des Pinens.

(In Gemeinschaft mit Hrn. Drachussow.)

Zu den Versuchen wurde die bei 155—156° siedende Fraktion des französischen Terpentinöls genommen; $d_{20} = 0.8546$; $[\alpha] = 33.48°$; Refraktionswinkel $[\beta]_D = 41°10'$; *n* (Refraktionskoeffizient)

= 1.47488. In den Hochdruckapparat wurden in den einzelnen Versuchen 5—30 g des Kohlenwasserstoffes und 3—5 g des Katalysators eingeführt und Wasserstoff bis zu einem Druck von 110—120 Atm. eingepumpt.

In Gegenwart von Eisen findet keine Hydrogenisation des Pinens, sondern eine Sprengung des Tetramethylenringes und eine Isomerisation zu Dipenten statt, wobei außerdem auch Polymerisationsprodukte gebildet werden. Aus 50 g Pinen wurden folgende Produkte erhalten: Fraktion mit dem Sdp. 170—180°: 25 g, Fraktion 180—220°: 10 g und 12 g Kondensationsprodukte. Die Fraktion 170—180° blieb bei einer erneuten Hydrogenisation unverändert und bestand, nach ihren Reaktionen zu urteilen, aus Dipenten.

In Gegenwart von Kupferoxyd findet eine Hydrogenisation des Pinens statt, wobei die Menge des addierten Wasserstoffs von der Versuchstemperatur abhängt. So z. B. zeigt der Versuch, daß bei 265° ein Produkt von der ungefähren Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ gebildet wird. Wenn man aber die Temperatur niedriger hält (240°), wird ein Produkt gewonnen, welches, nach der Analyse zu urteilen, unhydriertes Dipenten enthält.

Wenn die Hydrogenisation des Pinens bei 280—290° vor sich geht, findet die Anlagerung von zwei Molekeln Wasserstoff statt und man erhält einen Kohlenwasserstoff, d_{20} = 0.7949, dessen Analyse Zahlen gibt, welche der Formel des Menthans so ziemlich entsprechen.

0.1804 g Sbst.: 0.5681 g CO_2, 0.2295 g H_2O.

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.88, » 14.13.

Da aber dieser Kohlenwasserstoff trotz der guten, bei der Analyse erhaltenen Zahlen Kaliumpermanganatlösung entfärbt, mit dem Nitrierungsgemisch ziemlich energisch reagiert und außerdem in ziemlich weiten Grenzen (163—170°) siedet, kann er nicht für reines Menthan angesehen werden, weshalb er auch einer nochmaligen Hydrogenisation unterworfen wurde. Dabei wurde schließlich eine farblose Flussigkeit erhalten, welche zum größten Teil ebenfalls bei 163—170° siedete, dieselben Eigenschaften, wie der ursprungliche Kohlenwasserstoff zeigte und auch dieselben Zahlen bei der Analyse gab; dessenungeachtet konnte aber ein gewisser Unterschied in ihrem Verhalten zu Kaliumpermanganatlosung und zum Nitrierungsgemisch bemerkt werden: die Einwirkung ist in beiden Fällen schwächer als bei dem Kohlenwasserstoff vor der zweiten Hydrogenisation, obgleich auch hier beim Zusammenbringen mit dem Nitrierungsgemisch eine Erwärmung stattfand und der Inhalt aus dem Proberohr herausgeschleudert wurde.

In der Voraussetzung, daß die Einwirkung der beiden genannten Reagenzien auf das Produkt der Hydrogenisation dadurch bedingt wird, daß dasselbe irgend eine Beimengung enthält, welche Wasserstoff in Gegenwart von Kupferoxyd nicht addiert, wurde ein Versuch gemacht, diese Beimengung durch Oxydation aus den Produkten der ersten und der zweiten Hydrogenisationen mittels einer 5-prozentigen Kaliumpermanganatlösung zu entfernen. Die Oxydation wurde in einem Kolben unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit mittels einer Wasserturbine vorgenommen und dauerte 6—8 Stunden. Der unveränderte Kohlenwasserstoff wurde mit Äther extrahiert; nach dem Abdestillieren des letzteren siedete der Kohlenwasserstoff, wie zuvor, bei 163—170° und verhielt sich zu Kaliumpermanganatlösung und zum Nitrierungsgemisch ganz ebenso, wie vor der Oxydation. Er wurde in zwei Fraktionen, I. 163—166° und II. 166—169°, geteilt, deren Analyse folgende Zahlen gab:

C I. 85.86, II. 85.85, H I. 14.28, II. 14.08,

dieselben Zahlen, welche der Kohlenwasserstoff auch vor der Oxydation gab.

Die Einwirkung des Nitrierungsgemisches auf den Kohlenwasserstoff kann man folglich nicht ausschließlich dem Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffes mit einer Doppelbindung zuschreiben; um das Produkt dieser wiederholten Hydrogenisation des Pinens näher zu charakterisieren, haben wir dasselbe noch einer weiteren, also einer dritten Hydrogenisation unterworfen.

Bei der ersten Hydrogenisation wurden aus 86 g Pinen 74 g des bei 163—170° siedenden Produktes und 12 g hoher siedende Produkte erhalten. Bei der zweiten Hydrogenisation der Fraktion 163—170° wurden 61 g des bei 163—170° siedenden Produktes und nur 2 g Kondensationsprodukte erhalten, und endlich bei der dritten Hydrogenisation der Fraktion 163—170° wurde ein Kohlenwasserstoff ($d_{20} = 0.7949$) erhalten, der vollständig bei 163—169° destillierte und im Destillierkolben nur 1 g einer höher siedenden Substanz zurückließ.

0.2099 g Sbst.: 0.6586 g CO_2, 0.2747 g H_2O.

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.71, H 14.29.
Gef. » 85.37, » 14.54.

Die Einwirkung des Nitrierungsgemisches auf das Produkt der dritten Hydrogenisation ist ziemlich schwach; aber auch in dem letzten Falle findet beim Zugießen des Nitrierungsgemisches eine Erwärmung statt, was nicht sein dürfte, wenn das Produkt aus einem reinen Polymethylen-Kohlenwasserstoff bestehen würde.

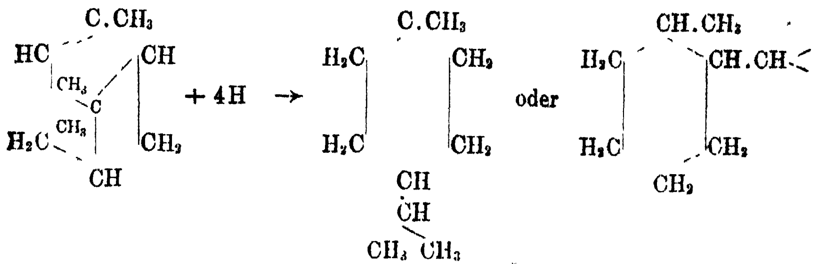
Was die Wirkung des Nitrierungsgemisches auf die über 170° siedende, nach dem Abdestillieren des Kohlenwasserstoffes im Destillierkolben zurückbleibende Fraktion betrifft, erwies es sich, daß die Reaktion dabei äußerst energisch verläuft, ganz abgesehen davon, ob der Rückstand von der ersten, zweiten oder dritten Hydrogenisation stammt. Daraus kann man schließen, daß gerade dieses bei der Hydrogenisation des Pinens sich bildende Nebenprodukt die Reaktion mit dem Nitrierungsgemisch bewirkt, und da bei wiederholter Hydrogenisation, wie die Destillation zeigt, die Menge dieses Produktes allmählich abnimmt, wird auch die Reaktion mit dem Nitrierungsgemisch immer schwächer.

Bei der Hydrogenisation von Trimethyl-äthylen mit Kupferoxyd bildet sich, wie der eine von uns gezeigt hat[1]), außer dem entsprechenden Grenzkohlenwasserstoff, als normalem Produkt der Reaktion, noch ein Oxydationsprodukt, infolge der Wasseranlagerung an den Äthylen-Kohlenwasserstoff; die Analyse und die anderen Eigenschaften dieses Oxydationsproduktes zeigten, daß es ein tertiärer Alkohol war. Die Bildung eines hochsiedenden Nebenproduktes bei der Hydrogenisation des Pinens konnte ebenfalls durch Hydratation an einer der Doppelbindungen stattfinden, wobei ein Alkohol oder ein Keton entstehen muß, welche die Reaktion mit dem Nitrierungsgemisch und mit Kaliumpermanganatlösung bedingen.

Was den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{20}$ betrifft, muß man nach seinen weiten Grenzen annehmen, daß wir ein Gemenge von Isomeren vor uns haben. In der Tat zeigen die Versuche, bei denen Pinen in einem eisernen Rohr ohne Katalysatoren erhitzt wurde, daß bei 250—260° eine Isomerisation des Pinens zu Dipenten stattfindet; in Gegenwart des Katalysators werden wahrscheinlich folgende Reaktionen vor sich gehen: Hydrogenisation der Doppelbindung im Kerne des Pinens; Sprengung des Tetramethylenringes zugleich mit einer Hydrogenisation; Isomerisation des Pinens zu Dipenten mit einer Anlagerung von einer oder von zwei Molekeln Wasserstoff an letzteres. Als Endresultat dieser Vorgänge haben wir bei der Anlagerung einer Molekel Wasserstoff die Bildung von Dihydro-pinen oder von Dihydro-dipenten zu erwarten; bei der Anlagerung von vier Wasserstoffatomen erhalten wir Menthan, welches dabei in zwei Isomeren auftreten kann, je nachdem, in welcher Weise die Sprengung des Tetramethylenringes vor sich gehen wird; das Isopropyl kann hinsichtlich der Methylgruppe die *ortho*- oder die *para*-Stellung einnehmen:

---

[1]) Diese Berichte **42**, 2091 [1909].



Möglicherweise können derart die weiten Siedetemperaturgrenzen des erhaltenen Menthans erklärt werden. Diese Erklärung ist um so wahrscheinlicher, als bei der Hydrogenisation des Limonens ein ziemlich einheitliches Menthan mit dem Sdp. 169—170° erhalten wird.

In Gegenwart von reduziertem Kupfer geht die Hydrogenisation des Pinens in ähnlicher Weise, wie auch in Gegenwart von Kupferoxyd vor sich, mit dem Unterschiede, daß bei einer Temperatur von 280—290° dabei ein Produkt (Sdp. 169—175°) erhalten wird, welches der Formel $C_{10}H_{18}$ ziemlich gut entspricht, während in Gegenwart von Kupferoxyd bei derselben Temperatur die Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{20}$ erreicht wird. Nur bei einer Temperatur von 300° geht die Hydrogenisation weiter; um aber den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (Sdp. 166—169°, $d_{20} = 0.7970$) zu erhalten, muß man zwei auf einander folgende Hydrogenisationen vornehmen.

In Gegenwart von Nickeloxyd geht die Anlagerung von Wasserstoff an Pinen mit größerer Geschwindigkeit und bei einer niedrigeren Temperatur als beim Kupferoxyd vor sich, und man erhält ein bei 163—169° siedendes Menthan ($d_{20} = 0.8028$); höher siedende Produkte werden ungefähr zweimal so wenig als beim Kupferoxyd erhalten.

0.1868 g Sbst.: 0.5875 g CO_2, 0.2398 g H_2O.

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.76, » 14.62.

Das Nitrierungsgemisch bewirkt eine ebensolche Gelbfärbung und Erwärmung des Kohlenwasserstoffes, wie bei dem Produkte der dritten Hydrogenisation mittels Kupferoxyd. Bei einer zweiten Hydrogenisation des erhaltenen, bei 163—169° siedenden Kohlenwasserstoffes gewinnt man ein Produkt, welches dieselben Eigenschaften hat und mit dem Nitrierungsgemisch ganz in derselben Weise reagiert, wie der Kohlenwasserstoff von der ersten Hydrogenisation.

Zum Vergleich des Menthans, welches bei der Hydrogenisation des Pinens mit verschiedenen Katalysatoren erhalten wird, mit Menthan aus Cymol, wurde letzteres mittels Nickeloxyd hydrogenisiert und

dabei ein Kohlenwasserstoff, Sdp. 167—170° (d_{20} = 0.8038), erhalten, der von dem Nitrierungsgemisch gar nicht angegriffen wurde, im übrigen aber ganz ähnliche Eigenschaften wie das Menthan aus Pinen besaß.

0.1780 g Sbst.: 0.5392 g CO_2, 0.2316 g H_2O.

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.22, » 14.46.

St. Petersburg, $\frac{12.}{25.}$ September 1910, Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie.

549. Heinrich Biltz: Derivate einer Isoharnsäure.

[Bearbeitet in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. P. Krebs.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1910.)

Bei seinen Arbeiten über Kaffein[1]) usw. fand E. Fischer die auffallende und lange Zeit einzig dastehende Reaktion, daß Trimethylharnsäure mit Alkohol und Brom glatt unter Aufnahme zweier Alphoxyle reagiert. Offenbar treten diese an die Kohlenstoff-Doppelbindung[2]):

$$\begin{array}{lll} & N(CH_3).CO & \\ OC & & C(OC_2H_5).N(CH_3) \\ & & \qquad\qquad\quad > CO \\ & N(CH_3).C(OC_2H_5) & \quad NH \end{array}$$

1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther.

Als Ausgangsmaterial für das interessante Apokaffein und seine Abbaustoffe einerseits, für Hypokaffein und seine Spaltungsprodukte andererseits beansprucht dieser eigenartige Stoff besonderes Interesse.

Die angeführte Formel gibt das Verhalten des Stoffes befriedigend wieder Auffallend ist nur das Ausbleiben einer allen analogen Glykoläthern von Glyoxalonen gemeinsamen Reaktion, die ich vor etwa Jahresfrist beschrieb[3]). Diese Glykoläther verlieren bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes und vielfach schon bei niedrigerer Tem-

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 272 [1882].

[2]) E. Fischer, diese Berichte 30, 552 [1897]; 32, 495 [1899].

[3]) H. Biltz, Ann. d. Chem. 368, 169 [1909].

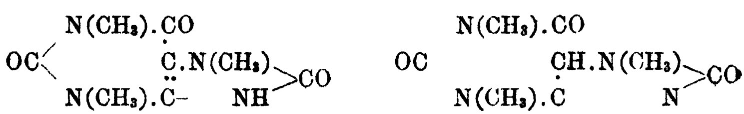
peratur leicht 1 Mol. Alkohol, indem ein Alphoxyl mit dem Wasserstoff des benachbarten Imids als Alkohol austritt:



4.5-Diphenyl-glyoxalonglykol-diäthyläther — 4.5-Diphenyl-5-äthoxy-isoglyoxalon.

Diese Reaktion blieb, wie verständlich ist, nur bei den Glyoxalonglykoläthern aus, bei denen beide Imidwasserstoffe durch Alphyl ersetzt sind. Hiernach war es sehr auffallend, daß der Trimethylharnsäureglykol-äther, der als substituierter Glyoxalon-glykoläther aufzufassen ist, nicht zu dieser Umsetzung veranlaßt werden konnte: er schmolz ohne Zersetzung und veränderte sich auch bei längerem Geschmolzenhalten nicht wesentlich[1]).

Erst neuerdings wurden die Bedingungen aufgefunden, unter denen sich die besprochene Reaktion ermöglichen läßt. Sie gelingt, und zwar recht glatt, beim Kochen einer Lösung der Trimethyl-harnsäure-glykoläther in Eisessig. Dabei entstehen 5-Alphoxy-verbindungen einer der gewöhnlichen Trimethyl-harnsäure isomeren »Trimethyl-isoharnsäure«:



Trimethyl-harnsäure. — Trimethyl-isoharnsäure.

Ebenso wie die 5-Alphoxy-Derivate des Diphenyl-isoglyoxalons lassen sich die der Trimethyl-isoharnsäure aus Alkohol unverändert umkrystallisieren, nehmen aber beim Kochen oder längerem Stehenlassen mit säurehaltigem Methyl- oder Äthylalkohol 1 Mol. Alkohol auf, wobei Trimethyl-harnsäureglykol-äther zurückgebildet werden. Bei Reduktion, z. B. mit Zink und Eisessig, lagern sich zwei Wasserstoffatome in Stellung 4 und 9 an; sofort spaltet sich aber das in Stellung 4 aufgenommene Wasserstoffatom wieder mit dem Alphoxyl in Stellung 5 als Alkohol ab: und Trimethyl-harnsäure entsteht. Damit ist ein neuer Weg[2]) gefunden, die Glykoläther der Trimethyl-harnsäure in Trimethyl-harnsäure zurück zu verwandeln, für den ich spätere Verwendbarkeit in analogen Fällen erhoffe.

---

[1]) H. Biltz, Ann. d. Chem. **368**, 172, 241 [1909].

[2]) Vergl. E. Fischer und L. Reese, Ann. d. Chem. **221**, 337 [1883].

Die neu gewonnenen Trimethyl-5-alphoxy-isoharnsäuren stehen somit in voller Analogie zu den Diphenyl-5-alphoxy-isoglyoxalonen. Dadurch gewinnt die von mir[1]) vermutungsweise für die große Beständigkeit der Trimethyl-harnsäure-glykoläther geäußerte Erklärung an Wahrscheinlichkeit: nämlich daß das Alphoxyl in Stellung 4 und der Imidwasserstoff in Stellung 9 sich auf verschiedenen Seiten der Ebene des Glyoxalonringes befinden; erst bei energischer Einwirkung findet Umlagerung und weiterhin Alkoholabspaltung statt.

1.3.7-Trimethyl-5-äthoxy-isoharnsäure und 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-isoharnsäure ließen keine wesentliche pharmakodynamische Wirkung erkennen.

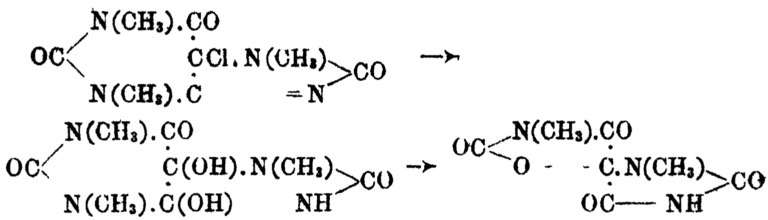
Im weiteren Verlaufe unserer Arbeiten wurde noch ein Derivat der 1.3.7-Trimethyl-isoharnsäure aufgefunden, nämlich ein Chlorderivat, dessen Chlor in Stellung 5 steht. Es bildet sich beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Trimethyl-harnsäure und Chloroform. Dabei löst sich die Trimethyl-harnsäure zunächst, und weiterhin scheidet sich das Chlorierungsprodukt feinkrystallinisch ab; aus dem Filtrate kann der Rest mit Äther gefällt werden.

Der nächstliegende Gedanke, daß dabei das einzige reaktionsfähige Wasserstoffatom der Trimethyl-harnsäure in Stellung 9 ohne jeden Bindungswechsel einfach durch Chlor ersetzt sei, konnte als nicht zutreffend erwiesen werden. Zwar zeigte sich der neue Stoff als sehr reaktionsfähig, wie das nach den neueren, im hiesigen Laboratorium an ähnlichen Stoffen ausgeführten Untersuchungen[2]) bei einem Imidchlorid zu erwarten war; doch waren seine Umsetzungen ganz anders als bei diesen. Ein Imidchlorid hätte mit Alkohol neben Aldehyd und elementarem Chlor Trimethylharnsäure geben müssen. Statt dessen bildete sich, vorausgesetzt, daß die Einwirkung auf kurze Dauer beschränkt wurde, in guter Ausbeute die im Vorstehenden beschriebene 1.3.7-Trimethyl-5-alphoxy-isoharnsäure; bei längerer Einwirkungsdauer wurde unter dem Einfluß des entstandenen Chlorwasserstoffs ein weiteres Mol. Alkohol addiert, und Trimethylharnsäure-glykoläther entstand. Hieraus folgt, daß das Chlorid der Isoharnsäurereihe angehört. Zu der gleichen Anschauung führte die Beobachtung, daß das Chlorid mit Wasser leicht in Apokaffein übergeht, wahrscheinlich über das unbeständige Trimethylharnsäure-glykol:

---

[1]) H. Biltz, Ann. d. Chem. 368, 172 [1909].

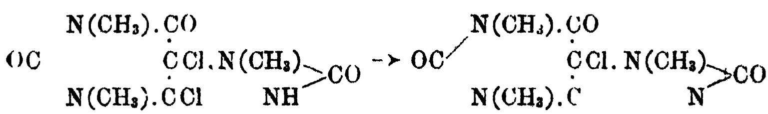
[2]) H. Biltz und O. Behrens, diese Berichte 43, 1984 [1910].



1.3.7-Trimethyl-harnsäure glykol. Apokaffein.

Schließlich ist das Verhalten gegen Kaliumjodidlösung sehr charakteristisch. Wird eine Probe des festen Stoffes mit Kaliumjodidlösung übergossen, so wird sofort Jod reichlich in Freiheit gesetzt; dagegen bildet sich keine Spur freien Jods, wenn eine frisch bei Zimmertemperatur bereitete wäßrige Lösung des Stoffes mit Kaliumjodid versetzt wird. Im letzteren Falle ist offenbar die eben beschriebene Apokaffeinbildung vor sich gegangen, wobei das Chlor in Salzsäure übergeht und nunmehr kein Grund zur Jodabscheidung vorhanden ist; im ersteren wird die der Bildung entgegengesetzte Reaktion einsetzen, wobei das entstehende Chlor Jod frei macht. Imidchloride mit am Stickstoff stehenden Chlor verhalten sich ganz anders: sie scheiden aus Kaliumjodidlösung jedesmal Jod ab, gleichgültig, ob sie vorher mit Wasser übergossen sind oder nicht, da sie durch Wasser unter Bildung von unterchloriger Säure hydrolytisch gespalten werden.

Die Bildung des Chlorids erklärt sich folgendermaßen: Zunächst entsteht durch Anlagerung eines Mols Chlor an die Kohlenstoffdoppelbindung der Trimethylharnsäure ein in Chloroform leicht lösliches Dichlorid; dieses ist unbeständig und verliert alsbald 1 Mol. Chlorwasserstoff:



Daß die fragliche Kohlenstoffdoppelbindung zur Halogenaddition befähigt ist, haben meine früheren Untersuchungen über Glyoxalone[1]) und die neueren über Harnsäuren, speziell über die Bildung von Apokaffein aus Trimethyl-harnsäure[2]), gezeigt.

Ich habe für die den neuen Stoffen zugrunde liegende, bisher unbekannte isomere Harnsäure den Namen »Isoharnsäure« gewählt, trotzdem Mulder den gleichen Namen für ein aus Cyanamid

[1]) Vergl. Bisbromphenyl-glyoxalon-4.5-dibromid, diese Berichte **41**, 1754 [1908]; Diphenyl-glyoxalon-4.5-dichlorid, Ann. d. Chem. **368**, 185 [1909].

[2]) H. Biltz, diese Berichte **43**, 1623 [1910].

und Alloxantin erhaltenes Präparat[1]) benutzt hat. Mulders Stoff hat zwar die gleiche Bruttozusammensetzung wie Harnsäure, kann auch in sie über die Pseudoharnsäure übergeführt werden, steht ihr aber doch recht fern, da in ihm nur das eine der beiden Ringsysteme der Harnsäure vorhanden ist. Nach seiner Synthese und wegen seiner Verseifbarkeit zu Pseudoharnsäure ist er als Cyanamido-barbitursäure bezw. Cyan-uramil,

$$OC{<}^{NH.CO}_{NH.CO}{>}CH.NH.CN,$$

aufzufassen[2]). Für ihn stehen diese beide Namen oder, wie es jetzt schon üblich ist, der Name »Mulders Isoharnsäure« zur Verfügung. Unter diesen Umständen ist es wohl gerechtfertigt, den Namen »Isoharnsäure« für einen Stoff zu wählen, der sich von der Harnsäure nur durch den Platz der Doppelbindung unterscheidet, und dessen Derivate zu den Harnsäurederivaten in denselben Beziehungen stehen, wie die Derivate des Isoglyoxalons zu denen des Glyoxalons.

Sollten weitere Isomere der Harnsäure gefunden werden, in denen die Doppelbindung an noch anderer Stelle sich befindet, so könnten diese Isomeren durch Angabe der Doppelbindungsstelle leicht unterschieden werden. Da die Kohlenstoffatome 4 und 5 zwei Ringsystemen angehören, würde es nicht genügen, in üblicher Weise zur Bezeichnung der Stelle der Doppelbindung ein Atom mit vorgesetztem Δ anzuführen, sondern es erscheint zweckmäßig, die Ziffern der beiden doppelt gebundenen Atome etwa in Gestalt eines Bruches mit vorgesetztem Δ zu nennen, z. B. 1.3.7-Trimethyl-$\Delta^{4/9}$-isoharnsäure.

Experimenteller Teil.

1.3.7-Trimethyl-5-äthoxy-isoharnsäure.

Eine Lösung von 20 g 1.3.7-Trimethylharnsäure-4.5-glykoldiäthyläther in 50 g Eisessig wurde 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Stehen über Nacht krystallisierten aus der hellgelben Lösung 6.0 g farblose Nädelchen. Das Filtrat wurde im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft, der feste, schwach rotstichige, krystallisierte Rückstand nach dem Erkalten mit wenig Alkohol aus dem Kolben gespült und mit Äther gewaschen: 8.5 g. Die 14.5 g Rohprodukt wurden aus 190 g absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei 13.2 g (ber. 16.9 g) farblose, dünne, lange Nadeln gewonnen wurden. Schmp. 174—176°: etwa 5° vorher begann Sintern. Der Stoff löste sich leicht in heißem Alkohol (Löslichkeit etwa 8), Methylalkohol, Aceton, Eis-

---

[1]) E. Mulder, diese Berichte 6, 1236 [1873]; 7, 1633 [1874].
[2]) C. Matignon, Ann. chim. phys [6] 28, 375 [1893].

essig, Benzol, Chloroform, Essigester und Wasser, dagegen sehr wenig in Äther und Ligroin.

0.1387 g Sbst.: 0.2419 g CO_2, 0.0721 g H_2O. — 0.1750 g Sbst.: 33.5 ccm N (19.5°, 763 mm).

$C_{10}H_{14}O_4N_4$. Ber. C 47.2, H 5.5, N 22.1.
Gef. » 47.6, » 5.8, » 22.1.

Zur Prüfung auf Beständigkeit kochendem Alkohol gegenüber wurden 0.5 g mit 5 ccm wasserfreiem Alkohol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten krystallisierte die Hauptmenge und nach Einengung des Filtrates der Rest quantitativ unverändert wieder aus.

Als der Versuch aber unter Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salzsäure wiederholt wurde, krystallisierten langsam die bekannten, unter dem Mikroskope rhomboederähnlich erscheinenden, kurzen Krystalle des 1.3.7-Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläthers (0.4 g); aus der eingeengten Mutterlauge kam noch etwas Gemisch beider Stoffe.

Reduktion. 1.3.7-Trimethyl-5-äthoxy-isoharnsäure ließ sich durch Kochen ihrer Lösung in Eisessig mit Zinkstaub leicht reduzieren. Aus dem Filtrate krystallisierte beim Abkühlen 1.3.7-Trimethyl-harnsäure in Büscheln feiner Nädelchen und war nach Absaugen und Waschen mit viel Wasser rein. Schmp. 345° (k. Th.) ohne wesentliche Zersetzung. Ebenso lag der Schmelzpunkt einer Mischung mit reiner 1.3.7-Trimethyl-harnsäure. Aus 1.2 g wurden 0.6 g erhalten.

1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-isoharnsäure.

Bei der Darstellung von Trimethyl-5-methoxy-isoharnsäure darf nur kürzere Zeit gekocht werden, weil sich sonst als Produkt einer weiteren Umsetzung ein tiefgelber, nicht zur Krystallisation neigender Stoff bildet; bei Krystallisationsversuchen solcher Massen ließ sich etwas Trimethyl-harnsäure herausarbeiten.

Zweckmäßig erwies sich folgende Vorschrift. Eine Lösung von 9 g 1.3.7-Trimethylharnsäureglykol-dimethyläther in 27 g Eisessig wurde eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach zwei Stunden hatten sich 4.5 g des neuen Stoffes abgeschieden, der abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Das Filtrat wurde im Vakuum auf dem Wasserbade rasch eingekocht, der Rückstand kalt mit wenig wasserfreiem Alkohol gemischt, abgesaugt (1.7 g) und das Filtrat nochmals in gleicher Weise eingeengt, wobei sich noch etwa 0.7 g ausschieden. Rohausbeute 6.9 g. Durch Krystallisation aus Alkohol wurden 5 g (ber. 7.2 g) reines Präparat in Gestalt prächtig glänzender, schräg abgeschnittener, sechsseitiger Säulen erhalten; aus der Mutterlauge konnte noch 1.1 g vom Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Der Stoff

löste sich leicht in warmem Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, Essigester und Chloroform und krystallisierte beim Abkühlen wieder aus, da seine Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln mit fallender Temperatur stark sinkt. In Äther und Ligroin löste er sich kaum. In Wasser löste er sich, zersetzte sich aber beim Kochen der Lösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Schmp. 205°.

0.1638 g Sbst.: 33.7 ccm N (17°, 738.4 mm).

$C_9H_{12}O_4N_4$. Ber. N 23.4. Gef. N 23.2.

Als eine Lösung von 0.5 g in 3 ccm Methylalkohol nach Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salzsäure über Nacht stehen gelassen wurde, krystallisierte 0.5 g 1.3.7-Trimethyl-harnsäure-glykol-dimethyläther in den bekannten, derben, flächenreichen Kryställchen aus.

Reduktion. Die Reduktion der 1.3.7-Trimethyl-5-methoxy-isoharnsäure verlief in gleicher Weise wie bei der Äthoxyverbindung; aus 1 g wurden 0.5 g Trimethyl-harnsäure erhalten.

1.3.7-Trimethyl-5-chlor-isoharnsäure.

In ein Gemisch von 30 g feingepulverter, bei 120° getrockneter Trimethyl-harnsäure und 200 g trocknem Chloroform wurde ohne Kühlung durch ein weites Einleitungsrohr ein lebhafter Strom trocknen Chlors bis zur Sättigung eingeleitet. Zunächst löste sich alles, und zwar ohne wesentliche Wärmeentwicklung; später erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei feiner, farbloser Krystallnädelchen. Durch Absaugen, Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Äther und Trocknen im Vakuumexsiccator wurden so 19 g erhalten. Weitere 14 g fielen aus, als das Chloroform-Filtrat mit wasserfreiem Äther auf den vierfachen Raum verdunnt wurde. Gesamtausbeute 33 g (ber. 35 g). Beide so erhaltenen Portionen waren rein. Ein weniger reines Produkt entstand, als die Mutterlauge nicht mit Äther gefällt, sondern unter Einleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade eingeengt wurde; solche Präparate enthielten stets etwas Trimethyl-harnsäure.

Der neue Stoff hielt sich in vollkommen trockner Atmosphäre, am besten im Vakuumexsiccator, längere Zeit. An der Luft zerflossen kleine Proben unter Zersetzung in einigen Stunden. Er löste sich leicht in warmem Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, wenig in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und kaum in Äther und Ligroin. Beim Kochen seiner Lösungen spaltete er Chlorwasserstoff unter Eintritt einer tiefgreifenden Zersetzung ab. Mit Wasser und Alkohol setzte er sich, wie gleich beschrieben werden soll, chemisch um. Durch rasches Umkrystallisieren aus getrocknetem Essigester wurden farblose, flache Nadeln oder Prismen mit rechteckigem Querschnitte und schräger Endfläche erhalten. Er schmolz bei 158° unter Zersetzung.

0.1674 g Sbst.: 33.5 ccm N (21°, 756.5 mm). — 0.3348 g Sbst.: 0.1996 g AgCl.

$C_8H_9O_3N_4Cl$. Ber. N 22.9, Cl 14.5
Gef. » 22.7, » 14.7.

Zur Chlorbestimmung genügte es, die abgewogene Substanzprobe in Wasser zu lösen, die Lösung zu erwärmen und bei Zimmertemperatur mit Silbernitrat — zweckmäßig unter Zusatz von etwas Äther[1]) — auszufällen.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, folgt die Konstitution des Chlorids ganz wesentlich aus seiner Überführung in Trimethyl-5-alphoxy-isoharnsäure. Sie ging schon vor sich, wenn ein Gemisch von 0.5 g mit 5 ccm wasserfreiem Alkohol unter gelegentlichem Umschütteln 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen blieb; dann wurde abgesaugt, sehr sorgfältig mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und aus solchem umkrystallisiert. So wurden 0.4 g reine 1.3.7-Trimethyl-5-äthoxy-isoharnsäure, Schmp. 175—176°, erhalten. In gleicher Weise entstand mit Methylalkohol die entsprechende, oben beschriebene Methylverbindung.

Wurde das Gemisch des Chlorids mit Alkohol 24 Stunden stehen gelassen oder eine Stunde gekocht, so lagerte sich unter dem Einfluß des entstandenen Chlorwasserstoffs 1 Mol. Alkohol an, und der entsprechende Glykoläther der Trimethyl-harnsäure krystallisierte beim Erkalten aus.

Es gelang nicht, das Chlor durch die Amidogruppe zu ersetzen. Als 1 g Trimethyl-5-chlor-isoharnsäure mit 20 ccm wasserfreiem Alkohol, der mit Ammoniak gesättigt war, übergossen wurde, schied sich zwar unter lebhafter Erwärmung Ammoniumchlorid ab; aus dem Filtrate konnte aber nur Trimethyl-harnsäureglykol-diäthyläther (0.9 g) gewonnen werden. Als trocknes Ammoniak in eine Benzol-Lösung des Chlorids geleitet wurde, fiel ein Gemisch von Ammoniumchlorid und Trimethyl-harnsäure aus. Die Bildung von Trimethyl-harnsäure beruht auf einer komplizierten Umsetzung, bei der ein Teil des Chlorids zu Trimethyl-harnsäure reduziert wird; nebenher bilden sich rote Zersetzungs- bezw. Oxydationsprodukte, die nicht krystallisiert werden konnten. Die gleiche Umsetzung erfolgte beim Kochen der Lösung des Chlorids in irgend einem indifferenten Lösungsmittel und entspricht der analogen, bei der Darstellung von Trimethyl-5-methoxy-isoharnsäure erwähnten Umsetzung.

Apokaffein aus Trimethyl-5-chlor-isoharnsäure. 2 g Trimethyl-5-chlor-isoharnsäure wurden in einer flachen Schale mit 10 ccm

[1]) E. Alefeld, Ztschr. f. analyt. Chem. **48**, 79 [1909]. Die Alefeldsche Methode, Silberchlorid in Gegenwart von etwas Äther zu fällen, hat sich im hiesigen Laboratorium sehr bewährt.

Wasser übergossen. Nach etwa 7 Minuten war alles gelöst. Nun wurde im Vakuumexsiccator zum Sirup eingedunstet; auf Zugabe einiger Tropfen Wasser schieden sich beim Anreiben langsam Apokaffein-Kryställchen (0.6 g) ab. Diese wurden in üblicher Weise aus wenig warmem Wasser krystallisiert. Schmp. 153—154°. Aus der Rohmutterlauge krystallisierte bei mehrtägigem Stehen noch 0.1 g Isoapokaffein, Schmp. 174° (Zersetzung).

Die Apokaffein-Bildung erfolgt mit Wasser sofort. Das geht aus einem weiteren Versuche hervor, bei dem die Lösung von 2 g des Chlorids in Wasser sofort viermal ausgeäthert wurde. Aus den ätherischen Auszügen wurde 0.5 g Apokaffein erhalten.

Reduktion von Trimethyl-5-chlor-isoharnsäure. Mit Zink und Eisessig wird Trimethyl-5-chlor isoharnsäure glatt in Trimethyl-harnsäure übergeführt. In der Absicht, Trimethyl-isoharnsäure zu erhalten, haben wir einige Versuche mit anderen Reduktionsmitteln angestellt, aber ohne Erfolg: es entstand stets die bekannte Trimethyl-harnsäure.

Eine lauwarme Lösung von 2 g Chlorid in wasserfreiem Benzol wurde mit trocknem Jodwasserstoff gesättigt, wobei sofort reichlich Jod frei wurde. Der entstandene Niederschlag wurde durch Waschen mit Äther von Jod befreit und aus Alkohol krystallisiert. So wurde 1.6 g Trimethyl-harnsäure (ber. 1.7 g) erhalten, Schmp. 345° (k. Th.) ohne wesentliche Zersetzung.

Ebenfalls schied sich Trimethyl-harnsäure ab, als eine Lösung von 1 g Chlorid in 30 g Essigester mit Aluminiumspänen, die mit Quecksilbersalzlösung angeätzt waren, versetzt wurde.

Versuche zur Darstellung einer 1.3.7-Trimethyl-5-brom-isoharnsäure.

Es gelang nicht. Trimethyl-harnsäure in der gleichen Weise, wie bei der Chlorierung beschrieben ist, mit Brom in Reaktion zu bringen. Weder bei Zimmertemperatur noch bei vielstündigem Kochen wirkten sie in Gegenwart von Chloroform auf einander ein: stets wurde die angewandte Trimethyl-harnsäure unverändert und unvermindert zurückerhalten.

Nun erschien es möglich, daß sich die Reaktion unter energischeren Bedingungen doch ermöglichen ließ. E. Fischer[1]) hatte beobachtet, daß bei der Bildung von Trimethyl-harnsäure-4.5-dibromid aus Trimethyl-harnsäure und einem reichlichen Überschuß an Brom bei Wasserbad-Temperatur etwas Bromwasserstoff abgespalten wird; es lag nahe, anzunehmen, daß der Bromwasserstoff an den Stellen 4 und 9 des Dibromids austräte.

---

[1]) E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 272 [1882].

Wir stellten zunächst fest, daß die frei werdende Bromwasserstoffmenge außerordentlich gering ist. Durch Abrauchen von 2 g Trimethyl-harnsäure mit 30 g trocknem Brom bei Wasserbad-Temperatur, zuletzt unter Evakuieren, erhielten wir nur 0.07 g Bromwasserstoff, während sich für 1 Mol. 0.77 g berechnet. Jedenfalls ist seine Bildung durch Spuren Feuchtigkeit zu erklären. Als das Gemisch dann im Ölbade unter Evakuieren auf 150° erhitzt wurde, ging noch 0.63 g Bromwasserstoff über; dabei war der Rückstand aber tiefgehend verändert; teilweise hatte Verkohlung begonnen, und mit Alkohol wurde keine Spur Trimethyl-5-äthoxy-isoharnsäure erhalten. Also war keine Trimethyl-5-brom-isoharnsäure entstanden.

Nach einigen Vorversuchen lassen sich auch andere methylierte Harnsäuren in entsprechende Derivate von Isoharnsäuren überführen; voraussichtlich werden sich daraus die noch unbekannten Harnsäure-glykol-äther gewinnen lassen, die fur die Abbauten als Ausgangsmaterial von hohem Interesse sind. Darüber soll später berichtet werden.

Hrn. Dr. P. Krebs sei für seine eifrige und erfolgreiche Mitarbeit bei dieser Untersuchung bester Dank gesagt.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

550. H. Kiliani: Über Digitonin, Digitogensäure und deren Oxydationsprodukte.

[Aus der Medizin. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1910.)

Der Digitogensäure hatte ich ursprünglich, irregeleitet durch eine Molekulargewichtsbestimmung von Klobukows[1]), die Formel $C_{14}H_{22}O_4$ gegeben; die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Bestimmungen Edingers[2]) veranlaßten dann eine Verdoppelung: $C_{28}H_{44}O_8$, deren Richtigkeit durch alle späteren Beobachtungen bestätigt wurde. Leider haben aber die Bestimmungen Edingers in einem anderen sehr wichtigen Fall wiederum versagt: Die Digitsäure müßte nach ihm $C_{20}H_{32}O_6$ sein und wäre demnach als weitgehendes Abbau-Produkt der Digitogensäure aufzufassen gewesen. Erhebliche Bedenken in dieser Hinsicht habe ich schon früher ausgesprochen[3]); jetzt betrachte ich es als sicher, daß die Digitsäure $C_{28}H_{42}O_{11}$ ist, und die Mehrzahl der im Folgenden zu beschreibenden Oxydationsprodukte

[1]) Diese Berichte **24**, 343 [1891]. [2]) Diese Berichte **32**, 339 [1899].
[3]) Diese Berichte **37**, 1221 [1904].

der Digitogensäure steht letzterer in Bezug auf Molekulargröße noch sehr nahe: »statt des bisher vermuteten Abbaues der Digitogensäure mittels Permanganats« ist »lediglich eine Anreicherung von Sauerstoff in deren Molekül erfolgt«. (Vergl. loc. cit. S. 1221.) Die im Folgenden gegebenen Formeln sind das Ergebnis umfangreicher Kontrollrechnungen unter Berücksichtigung sämtlicher, jeweils bekannter Analysenzahlen; die Molekulargewichtsbestimmungen, welche ich in letzter Zeit selbst in größerer Zahl ausgeführt habe, sind bei diesen Substanzen mit besonderen Schwierigkeiten verbunden und dürfen deshalb keinenfalls allein ausschlaggebend sein für die Aufstellung von Formeln: In geschmolzenem Naphthalin sind die Säuren zu wenig löslich, auch kochender Alkohol nimmt von einigen zu wenig auf, um eine genügend große Siedepunktserhöhung erzielen zu lassen; wenn aber im Einzelfalle die Löslichkeit eine größere ist, schäumen sogar die alkoholischen Lösungen so stark, daß z. B. beim Landsberger-Apparat ein teilweises Übersteigen der Versuchslösung in den Heizmantel schwer verhütet werden kann. Mißlich ist besonders, daß bei den zu beschreibenden Oxydationsprozessen trotz vielseitiger Bemühungen durchweg nur je ein Produkt sich als gut charakterisierbar erwies, weshalb vorläufig über den genetischen Zusammenhang der neu aufgefundenen Substanzen kaum etwas Bestimmtes behauptet werden kann. Alle Versuche, mittels möglichst eingreifender Oxydation zu Substanzen mit bereits bestimmter Konstitution zu gelangen, haben leider bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt; so hatte ich z. B. sicher gehofft, durch Anwendung der sonst so erfolgreichen Ozon-Methode von Harries eine tiefer gehende Aufspaltung des Digitogensäure-Moleküls zu erzielen, als Hauptprodukt wird aber nur eine Säure $C_{26}H_{40}O_7$ gewonnen.

Die einschlägigen Arbeiten gaben Veranlassung, die Methoden zur Abscheidung des Digitonins aus Digit. germanic. und zur Darstellung und Reinigung der Digitogensäure neuerdings zu verbessern; die entsprechenden Angaben schicke ich voraus, weil sie die Ausgangsmaterialien für das Weitere betreffen.

Abscheidung von Digitonin aus Digitalinum germanic. Mein früheres Verfahren[1]) zur gleichzeitigen Gewinnung von Digitalinum verum und Digitonin aus Dig. germanic. ließ sich vereinfachen, nachdem Windaus[2]) einwandfrei bewiesen hatte, daß das Digitonin mit Amylalkohol eine in Wasser und gewöhnlichem Alkohol sehr wenig lösliche Molekularverbindung bildet: Man zerlegt zunächst das Digitalin. germanic. genau nach meiner loc. cit. gegebenen Vorschrift mittels Alkohol-Äther in eine »Lösung A« (Digitalin- und Digitalein-Material) und einen »Niederschlag B«; auf diesen

[1]) Diese Berichte **34**, 3561 [1901]. [2]) Diese Berichte **42**, 243 [1909].

letzteren wird dann (statt des Umkrystallisierens aus heißem Äthylalkohol) die Amylalkohol-Methode in folgender Weise angewendet: Nach dem Abgießen von A wird der Fällungskolben, welcher B enthält, über Nacht mit schief abwärts gerichtetem Hals aufgehängt, um die Hauptmenge des anhaftenden Äthers verdunsten zu lassen, dann fügt man zu B (aus je 250 g Dig. german.) 600 g Wasser, erwärmt auf dem Dampfbad bis zu erfolgter Auflösung des Niederschlages, hängt hierauf den Kolben in Wasser von 70°, fügt 30 g Amylalkohol hinzu, sorgt für gleichmäßige Mischung, impft, wenn möglich, mit krystallisiertem Digitonin und läßt nun im Wasserbad langsam erkalten. Die Krystallisation entsteht so zumeist allmählich und ist deshalb relativ derb, sie wird erst nach 24 Stunden auf Nutschen mit großer Oberfläche gesammelt, mit dem nötigen Minimum von Wasser, dem 5% Alkohol zugesetzt wurden, gewaschen und an der Luft getrocknet; die Ausbeute schwankt je nach der wechselnden Zusammensetzung des Rohmaterials zwischen 350 g und 400 g pro 1 kg Digit. germanic.[1]); das Produkt ist direkt brauchbar zur Spaltung nach früherer Vorschrift[2]).

Darstellung der Digitogensäure. Zur Umwandlung des Digitogenins in Digitogensäure benutze ich auch jetzt noch das früher[3]) angegebene Verfahren; nur kann man ohne Nachteil je 20 g Digitogenin in einer Portion verarbeiten, wenn man den allmählichen Zusatz der Chromsäure (unter ständigem Umschwenken!) auf ca. 12 Minuten verlängert und nachher die Mischung noch 1/4 Stunde im Kühlwasser stehen läßt; das Absaugen des auskrystallisierten Produktes erfolgt am besten erst nach 12—24 Stunden. Da nun die Versuche Schweißingers[4]) ergeben hatten, daß die Digitogensäure schon durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig eine Umwandlung erleidet, habe ich versucht, bei der Reinigung des Rohproduktes jegliches Erwärmen zu vermeiden. Dies gelingt (wenigstens bezüglich der Hauptmenge) bei Anwendung von Methylalkohol: 1 Tl. Rohsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in 4—4.5 Tln. Methylalkohol, fügt man dann 0.5 Tle. Wasser hinzu, so findet alsbald (namentlich bei andauerndem Umschwenken) ein Ausflocken von grünen, chromhaltigen Verunreinigungen statt, und die durch ein Doppelfilter abgegossene geklärte Lösung liefert nach Zugabe von überschüssigem Wasser (etwa 10 Tle.) rasch reichliche Krystallisation von rein weißer Digitogensäure. Die abgesaugte Mutterlauge enthält nur mehr wenig davon, immerhin muß bei Verarbeitung größerer Mengen auch dieser

[1]) Auch die ältere Methode lieferte mir in den letzten Jahren nur mehr selten die früher gewonnene Ausbeute von ca. 45% Digitonin.

[2]) Arch. d. Pharm. **230**, 261 [1892].

[3]) Diese Berichte **34**, 3564 [1901]. — Der von mir l. c. gebrauchte Ausdruck »Chromsäure-Mischung mit äquivalenter Schwefelsäure-Menge« ist von Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden 4. Aufl., S. 1072, ganz unrichtig gedeutet worden; meine Mischung enthält auf 1 Mol. $Cr_2O_7Na_2$ vier Mol. SO_4H_2, also die für den gesamten Oxydationsprozeß äquivalente Menge, während Beckmann (Ann. d. Chem. **250**, 325) nur 2.5 Mol. SO_4H_2 benutzte

[4]) Diese Berichte **37**, 1215 [1904].

Rest noch durch Verdampfen der Mutterlauge bis zur beginnenden Krystallisation gewonnen werden.

Digitsäure. Die nach diesen Berichten **37**, 1216 [1904] dargestellte rohe Digitsäure wurde neuerdings noch 2-mal umkrystallisiert durch Auflösen in 5 Tln. kaltem Methylalkohol und Sättigen der Lösung mit ca. 4 Tln. Wasser; dadurch stieg der ursprünglich[1]) ermittelte Schmelzpunkt von 192° auf 203°; beim Schmelzen erfolgt Aufschäumen. Solches Material diente zu den folgenden analytischen Bestimmungen und zur neuen Gewinnung des Bariumsalzes (nach früherer Vorschrift).

Mol.-Gew.-Bestimmung. I. 0.2332 g vakuumtr. Säure in 11.5 ccm absolutem Alkohol (Beckmanns Siedeapparat), E = 0.06°; gef. M = 527. — II 0.6586 g desgleichen in 20 ccm absolutem Alkohol, E = 0.108°; gef. M = 475.

Titration und Analyse: 0.9455 g vakuumtr. Säure gelöst in 15 g $CH_3.OH$ + 2 Tr. Phenolphthalein verbrauchten 50.9 ccm $^1/_{10}$-*n*.Lauge; gef Äquiv.-Gew. 186 — 0.1648 g vakuumtr. Säure 0.3674 g CO_2, 0.1171 g H_2O. Gef. C 60.80, H 7.95

Diese Werte (mit Ausnahme der Mol.-Gew.-Bestimmung II) führen zu der Formel $C_{28}H_{42}O_{11}$ (dreibasisch), ber. Mol.-Gew. 554.3, Äquiv.-Gew. 185, C 60.62, H 7.64, womit die nachstehende vollständige Analyse des schon krystallisierenden Bariumsalzes unter der Voraussetzung gut übereinstimmt, daß die als freie Digitsäure beschriebene Substanz eine Lactonbindung enthält: Bei der Titration ist dies allerdings nicht scharf zu erkennen, obwohl die ersten Anteile der Lauge wesentlich rascher verbraucht werden, als die letzten; die Gegenwart einer Lactonbindung dürfte aber doch angedeutet werden durch die bei der Darstellung[2]) beobachtete Tatsache, daß das Auskrystallisieren der Substanz durch $^1/_4$-stündiges Erhitzen der angesäuerten Alkalisalzlösung ganz wesentlich beschleunigt wird.

Digitsaures Barium. I. 0.6763 g lufttr. Salz bei 105° 0.1166 g H_2O. — II. 0.8463 g desgl. bei 105° 0.1464 g H_2O. — III. 0.186 g bei 105° getr. Salz 0.0712 g CO_3Ba. — IV. 0.2201 g desgl. 0.085 g CO_3Ba. — V. 0.2083 g bei 105° getr. Salz 0.3314 g CO_2, 0.0995 g H_2O.

$(C_{28}H_{41}O_{12})_2Ba_3 + 18H_2O$. Ber. H_2O 17.29. Gef. H_2O 17.24, 17.30.

$(C_{28}H_{41}O_{12})_2Ba_3$. Ber.	C 43.33,	H 5.33,	Ba 26.58.
Gef.	» 43.39,	» 5.34,	» 26.65, 26.88.

Demnach wäre die eigentliche Digitsäure, $C_{28}H_{44}O_{12}$ (3-basisch) und sie enthielte gegenüber der Digitogensäure, $C_{28}H_{44}O_8$ (2-basisch) ein Plus von 4 O-Atomen, was erklärlich wäre durch Umwandlung

[1]) Diese Berichte **24**, 346 [1891].
[2]) Diese Berichte **37**, 1217 [1904].

von $CH_2.OH$ in $COOH$[1]), gleichzeitige Addition von 2 OH an einer Doppelbindung und von 1 O an einem tertiären CH. Höchst wünschenswert ist nun freilich weitere Bestätigung dieser Auffassung; zunächst habe ich versucht, zur Sicherstellung der neuen Digitsäure-Formel andere Salze heranzuziehen, leider ohne Erfolg: Das früher beschriebene saure Kaliumsalz, welches jetzt $C_{28}H_{43}O_{12}K$ oder $C_{28}H_{41}O_{11}K$ sein müßte, enthält immer mehr Kohlenstoff und weniger Kalium als diesen Formeln entspricht, und der mikroskopische Befund lehrt, daß den »elliptischen Scheiben« regelmäßig Nadelbüschel (wahrscheinlich freie Säure) beigemengt sind. Das neutrale Kaliumsalz krystallisiert zwar leicht aus sirupöser Lösung, ist aber hygroskopisch und deshalb für die Analyse schlecht geeignet; das Calciumsalz ist ein amorpher Niederschlag. Mit Bezug auf die neue Formel der Digitsäure wäre aber jetzt von großem Interesse, die Untersuchung ihres Acetylderivates und eine Revision der Anhydrodigitsäure; beides soll in Angriff genommen werden. Ferner ist zu vermuten, daß man bei der Darstellung von Digitsäure durch Anwendung von weniger Permanganat (etwa 1.1—1.2 Tle. statt der früher benutzten 1.75 Tle.) die Ausbeute an Digitsäure wird erhöhen können.

Nebenprodukte der Digitsäure. Sie sind (bei Anwendung der bisherigen Oxydationsmethode), wie neue Versuche lehrten, ganz wesentlich leichter abscheidbar als früher[2]) angenommen wurde: Nach vorschriftsmäßiger Abtrennung der Digitsäure[3]) neutralisiert man das Filtrat mittels Kalilauge, setzt behufs Fällung der in geringer Menge vorhandenen Oxalsäure das nötige Chlorcalcium hinzu, verdampft das neuerdings gewonnene Filtrat, bis eine starke Krystallisation von Chlorkalium entsteht, bringt dann die Mischung (unter Nachspülen mit möglichst wenig Wasser) in eine Flasche und fügt jetzt Salzsäure hinzu bis zur bleibenden, deutlichen Tropäolin-Reaktion, wobei aber dafür gesorgt werden muß, daß auch am Schlusse noch ziemlich viel festes Chlorkalium vorhanden ist; durch diese Sättigung der Lösung mit Chloralkali wird eine Trennung der Nebenprodukte erzielt: Der größere Teil fällt als zähes, namentlich bei kräftigem Umschwenken an der Wand festklebendes Harz aus, der Rest der Säuren, namentlich der hygroskopische Anteil, bleibt in Lösung; letztere wird abgegossen unter Nachspülen mit kalt gesättigter Kochsalzlösung, die organischen Säuren sind aus dieser Lösung durch Äther extrahierbar (4—5-maliges Schütteln!). Gibt man andererseits zum erwähnten harzigen Niederschlage nur soviel Wasser, daß immer noch eine gesättigte

---

[1]) Daß für die Bildung des neuen Carboxyls ein $CH_2.OH$ (nicht CH_3) in Frage kommt, wird wahrscheinlich gemacht durch die Existenz der ebenfalls dreibasischen Oxydigitogensäure, $C_{28}H_{42}O_9$. (Diese Berichte **24**, 344 [1891]; **32**, 2205 [1899].)

[2]) Diese Berichte **37**, 1217 [1904].

[3]) Natürlich unter Wegfall der Kaliumbestimmung!

Chloralkalilösung erhalten wird, so kann man aus solcher Mischung auch diesen zweiten Anteil (die Hauptmasse der Nebenprodukte) durch Äther aufnehmen, was bei salzarmer Mischung nicht möglich ist.

Die mit Salzlösung mischbaren Säuren sind zweifellos die niedriger molekularen; ein bestimmtes chemisches Individuum konnte aber bisher nicht daraus abgeschieden werden. Auch die salzunlöslichen Niederschlag-Säuren liefern direkt nichts Krystallisierbares; unterwirft man sie aber neuerdings in stark alkalischer Lösung der Permanganat-Oxydation, so gewinnt man daraus eine Säure, deren Calciumsalz sehr gut krystallisiert; sie ist wahrscheinlich identisch mit der Verbindung, welche schon Bazlen[1]) in Händen hatte; keinenfalls kann aber jetzt noch die damals angenommene einfache Formel mit C_8 in Frage kommen.

1 Tl. vakuumtrockne Niederschlag-Säure + 30 Tle. Kalilauge (1:10) mit 50 Tln. 2.5-proz. Permanganatlösung vermischt, entfärbten letztere erst nach 2 Tagen völlig; das Filtrat vom Mangansuperoxyd, mit Salzsäure bis zur kräftigen Tropäolin-Reaktion versetzt, gibt einen flockigen, amorphen Säure-Niederschlag I, welcher bei ca. 3-tägigem Stehenlassen der Mischung körnig und dadurch filtrierbar wird; mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet beträgt er ca. 16 % des Ausgangsmaterials; er löst sich schon in 3 Tln. gewöhnlichen Alkohols sehr leicht, und diese Lösung, mit Wasser gesättigt, liefert rasch Nadelbüschel, durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Bariumsalz als Digitsäure erkannt; deren Menge ist jedoch sehr gering. Die Hauptmasse von Niederschlag I konnte weder direkt, noch in Form irgend eines Salzes zum Krystallisieren gebracht werden. Dagegen ließ sich aus dem Filtrat von I eine gut charakterisierbare Verbindung abscheiden: Jenes Filtrat wird durch Kalilauge wieder neutralisiert, mit Chlorcalcium versetzt bis zur völligen Fällung der geringen Menge Oxalsäure, filtriert und endlich verdampft bis zur ungefähren Konzentration 1:30; durch abermaliges Ansäuern mit Salzsäure erhält man jetzt einen zusammenklebenden Säure-Niederschlag II zu etwa 30 % Ausbeute. Nach dem Abgießen der Mutterlauge und Abspülen von II mit Wasser bringt man ihn in eine Reibschale und verdrückt ihn mit mehrfach erneuertem Wasser, bis er sandig-körnig geworden ist. Dann ist das Material zwar nicht direkt krystallisationsfähig; löst man es aber in der gerade nötigen Menge von Kalilauge (ermittelt durch Probe-Titration) und vermischt die Lösung des Kaliumsalzes (ca. 1:10) mit Chlorcalciumlösung (1:5) in mäßigem Überschusse, so entstehen langsam Krusten von dichten Nadelwarzen, vermehrt durch Reiben der Wand; dieses Calciumsalz wird erst nach 48 Stdn. abgenutscht, mit wenig Wasser, dann mit 50-proz. Alkohol gewaschen. Die lufttrocknen Krystalle reagieren neutral (im Gegensatze zu dem später zu beschreibenden Bariumsalze einer anderen Säure).

[1]) Arch. d. Pharm. **232**, 339 [1894].

0.2672 g lufttr. Salz bei 100—105° rasch 0.0602 g H_2O, dann unter ruhigem Verglimmen, schließlich mittels Gebläse (sehr schwer verbrennliche Kohle!) 0.0282 g CaO. — 0.3603 g lufttr. Salz 0.0378 g CaO. — 0.2078 g bei 100° getr. Salz 0.4102 g CO_2, 0.1267 g H_2O.

$C_{19}H_{26}O_7Ca + 8H_2O$. Ber. 7 H_2O 22.91, Ca 7.29.
Gef. » 22.53, » 7.55, 7.50.

$C_{19}H_{26}O_7Ca + H_2O$ (bei 100°). Ber. C 53.73, H 6.65.
Gef. » 53.83, » 6.82.

Zur Gewinnung der Säure wurde die Hauptmenge des Calciumsalzes mit Wasser übergossen, mit Salzsäure versetzt und die Mischung dreimal mit Äther ausgezogen; beim Verdunsten des Äthers verbleibt die Säure als amorpher Firnis, welcher im Vakuum über Schwefelsäure nur sehr langsam konstantes Gewicht erreicht, dann bei 135° zu erweichen beginnt und bei 140° schmilzt unter starkem Aufschäumen.

Mol.-Gew.-Bestimmung. I. 0.3995 g vakuumtrockne amorphe Säure in 19.35 g absolutem Alkohol (Apparat Landsberger), E = 0.062°. — II. 0.1574 g Sbst. desgl. in 13 ccm absolutem Alkohol (Apparat Beckmann), E = 0.05°.

$C_{19}H_{28}O_7$. Mol.-Gew. Ber. 368.2. Gef. I. 387, II. 378.

Titration und Analyse. 0.2547 g vakuumtr. amorphe Säure (weil etwas hygroskopisch, im Wägeglase mit eingeriebenem Stopfen abgewogen) + wenig Alkohol (von Wasser schwer benetzbar!) + Phenolphthalein verbrauchten 13.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. Lauge; gef. Äquiv.-Gew. = 186; ber. f. $C_{19}H_{28}O_7$, 2-basisch, 13.8 ccm $^1/_{10}$-*n*. Lauge und Äquiv.-Gew. 184.

0.1564 g vakuumtr. Säure: 0.3539 g CO_2, 0.1086 g H_2O.

$C_{19}H_{28}O_7$. Ber. C 61.92, H 7.66.
Gef. » 61.71, » 7.77.

Aus methylalkoholischer Lösung wird die Säure durch Wasser zunächst als Öl gefällt, letzteres verwandelt sich aber bei freiwilliger Verdunstung der Mischung in Warzen, welche wahrscheinlich Krystallwasser enthalten; diese krystallisierte Form der Säure bleibt im Capillarrohr bis 150° unverändert, bei 170° schmilzt sie unter starkem Aufschäumen. Beide Formen der Säure sind in Wasser zwar schwer, aber recht merklich löslich.

Die Lösung des neutralen Kaliumsalzes trocknet amorph ein; sie gibt in der Verdünnung 1:50 mit Salzsäure einen voluminösen Säure-Niederschlag, der bald anfängt, körnig zu werden.

Die Nebenprodukte dieser Säure bedürfen ebenfalls noch der Aufklärung, was freilich erhebliche Schwierigkeiten bietet.

Oxydation der Anhydrodigitsäure mittels Permanganat. Schweissinger hatte festgestellt[1]), daß die früher als Anhydrodigit-

[1]) Dissertation, Freiburg i. B. 1908, S. 33—35.

säure beschriebene Substanz noch ein Gemenge ist von zwei anscheinend metameren Verbindungen, von denen die eine ein körnig-krystallinisches Magnesiumsalz liefert, die andere dagegen nicht. Er hat beide Modifikationen in stark alkalischer Lösung mit Permanganat oxydiert, jedoch mit wenig günstigem Erfolge. Ich habe nun die Anhydrodigitsäure I (welche krystallinisches Magnesiumsalz liefert) in anfänglich neutraler Lösung oxydiert und dabei eine schön krystallisierende neue Säure in einer Ausbeute von etwa 15% gewonnen.

1 Tl. Anhydrodigitsäure I, gelöst in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$-*n.* Kalilauge und vermischt mit 100 Tln. 2.5-proz. Kaliumpermanganatlösung, reduziert letztere bei Zimmertemperatur in 36 Stunden völlig. Die abgesaugte Lösung reagiert nur schwach alkalisch; genau neutralisiert und mit Chlorcalcium versetzt, liefert sie einen mäßig starken Niederschlag von Oxalat. Im Filtrate hiervon entstand beim Übersättigen mit Salzsäure ein bald körnig werdender Säure-Niederschlag[1]), welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Er löste sich dann bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber vollständig in 8 Tln. 95-proz. Alkohol; dazu waren mischbar ca. 11 Tle. Wasser, dann begann bald Krystallisation: hübsche Krusten von kleinen Säulen, Schmp. 194°, nach nochmaligem Umkrystallisieren 196—200°.

0.1985 g vakuumtr. Saure + 1 Tr. Phenolphthalein verbrauchten, zum Schlusse sehr langsam, 8.9 ccm $^1/_{10}$-*n.* Lauge; gef. Äquiv.-Gew. 223. — 0.1942 g vakuumtr. Säure: 0.4845 g CO_2, 0.1458 g H_2O.

$C_{26}H_{38}O_7$. Ber. C 67.49, H 8.28.
Gef. » 68.04, » 8.40.

Ber. Mol.-Gew. 462.3; Äquiv.-Gew. 231.

Proben der bei der Titration erhaltenen Alkalisalzlösung (ca. 1:50) gaben mit Calcium- und Zinklösung sofort starke amorphe Fällung, mit Bariumchlorid eine schwächere; mit Chlormagnesium (1:10) wurden aber rasch Warzen von Nadeln und kleinen Säulen erhalten, wesentlich verstärkt durch öfteres Umrühren und 2-tägiges Stehenlassen; beim Absaugen wurde das (neutral reagierende) Magnesiumsalz zuerst mit wenig Wasser, dann mit 50-proz. Alkohol gewaschen.

0.3148 g lufttr. Salz bei 100—105° rasch 0.0652 g H_2O, dann beim Glühen 0.0204 g MgO. — 0.1957 g Sbst. bei 105° getr. Salz: 0.4622 g CO_2, 0.1346 g H_2O.

$C_{26}H_{36}O_7Mg + 7H_2O$. Ber. H_2O 20.65, Mg 3.99.
Gef. » 20.71, » 3.91.

[1]) Das Filtrat gibt an Äther nur wenig ab, etwas mehr an Essigäther; krystallisierte Produkte konnten aus den beiderlei Extrakten nicht gewonnen werden.

$C_{26}H_{36}O_7Mg$. Ber. C 64.38, H 7.49.
Gef. » 64.41, » 7.69.

Eine andere Formel läßt sich zurzeit aus den analytischen Ergebnissen nicht ableiten; um so mehr erscheint es aber jetzt geboten, festzustellen, ob die zuletzt[1]) für die Anhydrodigitsäure abgeleitete Formel $C_{27}H_{38}O_8$ tatsächlich richtig ist; Vorbedingung dazu wäre jedoch eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute bei der Darstellung der Digitsäure, denn sonst wird für diesen speziellen Zweck allzu viel des kostbaren Ausgangsmaterials verbraucht.

Oxydation von Digitogensäure in neutraler Lösung mittels heißen Permanganats. Diese Art der Oxydation hatte früher[2]), unter den damals gewählten Bedingungen, zu recht unbefriedigenden Ergebnissen geführt; ich habe sie deshalb, unter Anwendung von wesentlich weniger Permanganat, nochmals versucht und dabei eine neue Säure aufgefunden, welche aber wieder der Digitogensäure ganz nahe steht: Sie ist dreibasisch und hat die Formel $C_{28}H_{42}O_{11}$.

1 Tl. gereinigter Digitogensäure wurde im Kolben gelöst in der äquivalenten Menge $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge, dazu 80 Tle. 2.5-prozentiger Permanganatlösung gegeben, der Kolben in Wasser gehängt und letzteres möglichst rasch zum Kochen gebracht; nach einstündigem Erhitzen war die Lösung farblos; filtriert, mit Salzsäure genau neutralisiert und mit Chlorcalcium versetzt, lieferte sie einen mäßig starken Niederschlag von Oxalat. Nach abermaliger Filtration entstand durch Zugabe von Salzsäure (bis zur kräftigen Tropäolin-Reaktion) ein amorpher, allmählich körnig werdender Säure-Niederschlag A, welcher (nach entsprechender Reinigung) weder direkt noch in Form irgend eines Salzes ein krystallisierbares Produkt lieferte. Das Filtrat von A, wieder neutralisiert und verdampft bis zur Konzentration 1 : 30, gab jetzt mit überschüssiger Salzsäure einen harzig-klebrigen Säure-Niederschlag B, aufnehmbar durch Äther. Das beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende amorphe Gemenge B wird bei Zusatz von Wasser ölig-teigig; es muß, um daraus das nachstehend beschriebene einheitliche Produkt abzuscheiden, vorerst einer Fraktionierung unterworfen werden: Man nimmt die Äther-Säuren B in der gerade nötigen Menge einer $^1/_4$-*n*. Kalilauge auf, fügt dann zunächst nur ein Viertel der für das Gesamtkalium nötigen $^n/_4$-Salzsäure hinzu und beseitigt die hierdurch frei gemachte Säurefraktion I durch zweimaliges Schütteln mit Äther; dann wird die Hälfte der für das Kalium berechneten Menge $^n/_4$-Salzsäure zugegeben, und was jetzt beim er-

---

[1]) Diese Berichte **37**, 1220 [1904]. [2]) Diese Berichte **34**, 3576 [1901].

neuten zweimaligen Schütteln mit Äther in diesen übergeht (Fraktion II), das läßt sich auf ein prächtig krystallisierendes, saures Bariumsalz verarbeiten; die schließlich durch das letzte Viertel Salzsäure frei gemachten Säuren III widerstanden, ebenso wie Fraktion I, allen (sehr verschiedenartigen) Krystallisationsbemühungen. Die Fraktion II wird mit wenig Wasser, dann mit Kalilauge (1 : 10) versetzt, bis gerade noch ein kleiner Rest Säure ungelöst bleibt, filtriert und bei einer Verdünnung 1 : 30 mit Chlorbarium (1 : 10) versetzt; innerhalb einiger Stunden beginnt prächtige Krystallisation (Warzen von dicht gelagerten Nadeln), befördert durch mehrfaches Umrühren, beendigt erst nach etwa 24 Stunden; Absaugen, Waschen mit wenig Wasser, dann mit 50-prozentigem Alkohol liefert sofort analysenreines Bariumsalz, das aber stark sauer reagiert.

I. 0.882 g lufttr. Salz im Vakuum über Schwefelsäure rasch 0.1646 g H_2O. — II. 0.137 g vakuumtr. Salz bei 105° 0.0032 g H_2O, bei schwachem Glühen 0.0384 g $BaCO_3$. — III. 0.2026 g vakuumtr. Salz 0.3522 g CO_2, 0.1127 g H_2O.

$C_{28}H_{40}O_{11}Ba + 10 H_2O$. Ber. 9 H_2O 18.64.
Gef. » 18.66 (I).

$C_{28}H_{40}O_{11}Ba + H_2O$ (vakuumtr.).
Ber. H_2O 2.55, C 47.47, H 5.98, Ba 19.42.
Gef. » 2.34 (II), » 47.41, » 6.22, » 19.51.

Durch Übergießen des Bariumsalzes mit Salzsäure und Ausziehen mit Äther wurde die zugehörige Säure als farbloser Firnis erhalten, der im Vakuum über Schwefelsäure äußerst langsam konstantes Gewicht annimmt, dann bei 155° unter starkem Aufschäumen schmilzt, in Wasser ziemlich schwer, in 50-prozentigem Alkohol dagegen äußerst leicht löslich ist und bei langsamer Verdunstung solcher Lösung als Öl abgeschieden wird; dagegen liefert eine Lösung in 30-prozentigem Alkohol bei langsamer, freiwilliger Verdunstung Wärzchen von blättrigen Krystallen.

0.3334 g vakuumtr. Säure + 1 Tr. Phenolphthalein verbrauchten 18.3 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge; gef. Äquiv.-Gew. 182. — 0.2056 g vakuumtr. Säure 0.4613 g CO_2, 0.1436 g H_2O.

$C_{28}H_{42}O_{11}$. Ber. C 60.62, H 7.64.
Gef. » 61.19, » 7.81.

Ber. Mol.-Gew. 554.3; 3-bas.; Äquiv.-Gew. 185.

Die Säure hat demnach die gleiche Formel wie die früher als Digitsäure bezeichnete Verbindung, sie unterscheidet sich aber von dieser in sehr wesentlichen Punkten; so ist die Digitsäure namentlich erst in kochendem 50-prozentigem Alkohol merklich löslich, und sie krystallisiert dann beim Erkalten mit größter Leichtigkeit wieder aus.

Andere Salze (als das beschriebene Bariumsalz) konnten bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Möglich und erwünscht wäre noch eine weitere Kontrolle obiger Formeln durch Titration einer nicht allzu kleinen Menge des sauren Bariumsalzes, dazu besitze ich aber augenblicklich kein Material mehr.

Einwirkung von Ozon auf Digitogensäure. Je 3 g reiner Digitogensäure in konischem Kolben gelöst in 30 g Chloroform wurden unter Eiswasser-Kühlung 10—12 Stunden mit Ozon behandelt (bei vierfacher Ozon-Röhre). Dann wurden die Kolben in schräger Stellung mit der Mündung nach abwärts aufgehängt, um über Nacht die Hauptmenge des Chloroforms verdunsten zu lassen, hierauf jede Portion mit 10 Tln. Wasser versetzt und zunächst bei offenem Kolben $^1/_2$ Stunde in kochendem Wasser erhitzt, wobei anfangs sehr starkes Aufschäumen (durch Chloroformdampf, wahrscheinlich auch Sauerstoff) erfolgt, während das anfangs zähklebrige Produkt sich dabei in einen harten weißen Kuchen verwandelt, welcher auch bei direktem Kochen mit Wasser allein nicht mehr schmilzt. Um eine gleichmäßige und vollständige Zerlegung des gebildeten Ozonids zu erzielen, habe ich deshalb nach Beendigung jener ersten Erhitzung das Wasser im Kolben auf das ursprüngliche Volumen ergänzt, noch 10 Tle. 95-prozentigen Alkohol zugefügt und nun 10 Stunden am Rückflußkühler in kochendem Wasser erhitzt: Jetzt wird das Material ölig und geht innerhalb der ersten zwei Stunden allmählich in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich zunächst wieder Öl ab, und dieses verwandelt sich innerhalb 12—24 Stunden in eine hübsche Krystallmasse (ziemlich lange Säulen); trotzdem ist direktes Umkrystallisieren nutzlos, man muß vielmehr, um ein Material von konstantem Schmelzpunkte zu gewinnen, vorerst ein Nebenprodukt von neutralem Charakter beseitigen. Zu diesem Zwecke wird nach beendigtem Kochen zuerst der Alkohol durch Verdampfen (in einer Schale) entfernt, die teilweise krystallisierte Masse mit Wasser in eine Flasche gebracht, tropfenweise Kalilauge zugegeben, bis nur mehr schwach saure Reaktion beobachtet wird, dann erst Natriumbicarbonat[1]) in mäßigem Überschusse sowie Äther zugegeben und letzterer erst nach mehrstündigem, zeitweiligem Umschütteln (und Lüften des Stopfens) abgehoben; das Ausziehen mit Äther ist schließlich noch 3-mal zu wiederholen. Der Äther hinterläßt eine geringe Menge eines neutralen amorphen Rückstandes; löst man diesen in möglichst wenig kaltem Methylalkohol, so entstehen (im verschlossenen Kolben) sehr langsam (im Verlaufe von einigen Wochen) Krusten von

[1]) Ausschließliche Anwendung von Bicarbonat ist nicht möglich; die vorhandene Säure reagiert damit allzu träge.

feinen Nädelchen; ihre Menge ist aber gegenüber der verwendeten Digitogensäure eine verschwindend geringe und entspricht nur einem kleinen Anteil des Äther-Auszuges, so daß bisher eine genauere Untersuchung nicht möglich war. Leicht zu reinigen ist aber jetzt das Hauptprodukt: Die vom Äther getrennte Alkalisalzlösung wird mit Salzsäure angesäuert und 4-mal mit Äther ausgezogen, dessen Destillationsrückstand beim Erkalten sofort erstarrt; wird hierauf die aus 10 g Digitogensäure gewonnene Roh-Säure in 30 g Methylalkohol aufgenommen, so entstehen nach allmählichem Zusatze von 20 ccm Wasser rasch prächtige Säulenbüschel, welche nach 24 Stunden abgenutscht, mit wenig 50-prozentigem und schließlich 30-prozentigem Methylalkohol gewaschen, nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure in einer Ausbeute von fast 60% erhalten werden, während die methylalkoholische Mutterlauge, am besten durch langsame Verdunstung, noch mehr davon (freilich weniger reines Material) liefert. Diese Säure schmilzt bei 222° und hat die Formel $C_{26}H_{40}O_7$.

0.1665 g vakuumtr. Säure: 0.4119 g CO_2, 0.1283 g H_2O. — 0.599 g vakuumtr. Säure + 1 Tr. Phenolphthalein verbrauchten 26 ccm $^1/_{10}$-*n*. Lauge; gef. Äquiv.-Gew. 230. — Für 0.32 g vakuumtr. Säure in 12.31 g absolutem Alkohol (Apparat Landsberger) E = 0.061°; gef. M = 490.

$C_{26}H_{40}O_7$. Ber. C 67.20, H 8.68.
Gef. » 67.47, » 8.62.
Ber. Mol.-Gew. 464.3; 2-basisch. Äquiv.-Gew. 232.

Die Lösung der Säure in der berechneten Menge $^1/_{10}$-*n*. Lauge (also in Verdünnung 1 : 43) gibt mit der berechneten Menge Chlormagnesium (1 : 10) zuerst einen amorphen Niederschlag, bald aber beginnt das Magnesiumsalz in Warzen von kleinen Säulen auszukrystallisieren unter allmählichem Verschwinden der amorphen Fällung; die neutral reagierenden Krystalle wurden nach 12 Stunden abgenutscht und mit dem nötigen Minimum von Wasser gewaschen.

0.1492 g lufttr. Salz bei 105° rasch 0.0436 g H_2O. — 0.3064 g lufttr. Salz (unter lebhaftem Erglühen) 0.0184 g MgO. — 0.1862 g bei 105° getr. Salz 0.4366 g CO_2, 0.1331 g H_2O.

$C_{26}H_{38}O_7Mg + 11 H_2O$. Ber. H_2O 28.94, Mg 3.56.
Gef. » 29.22, » 3.63.

$C_{26}H_{38}O_7Mg$. Ber. C 64.11, H 7.87.
Gef. » 63.95, » 8.00.

Nach einer kleinen Probe (auf Objektglas) scheint auch das neutrale Natriumsalz der Säure zu krystallisieren; Alkalisalzlösung 1 : 40 gibt mit Barium-, Calcium-, Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupferlösung amorphe Niederschläge (ohne Veränderung innerhalb 24 Stunden).

Mittels der Ozon-Methode sind also aus dem Molekül der Digitogensäure ohne Änderung der Basizität im wesentlichen nur 2 At. Kohlenstoff abgespalten worden; in welcher Form, war bisher nicht

zu ermitteln. Das aus der ursprünglichen Alkalisalzlösung durch Äther ausgezogene neutrale Produkt muß auf Grund seines ganzen Verhaltens noch eine hochmolekulare Substanz sein, deren Entstehung demnach auf einen sekundären Prozeß zurückzuführen ist.

Bezüglich der oben beschriebenen Oxydation der Digitogensäure mit heißer Permanganatlösung werde ich nochmals versuchen, ob nicht unter den Nebenprodukten der Säure $C_{28}H_{42}O_{11}$ irgend eine niedrig-molekulare Säure bestimmt nachgewiesen werden kann; außerdem habe ich die Bearbeitung der Digitogensäure nach zwei neuen Richtungen in Angriff genommen: einerseits energische Oxydation durch andauerndes Kochen mit Salpetersäure, andererseits die Reduktion mittels Jodwasserstoff.

Feist[1]) hat schon vor längerer Zeit auf die Ähnlichkeit zwischen seinen Strophantidin-Produkten und meinen Digitogensäure-Derivaten hingewiesen; durch obige neue Formulierung und durch mancherlei Einzelbeobachtungen betreffend Verhalten wird ein Zusammenhang zwischen den beiderlei Substanzen noch wahrscheinlicher gemacht.

551. H. Kiliani: Über den Milchsaft von Antiaris toxicaria.

[Aus der Mediz. Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 10. Dezember 1910.)

Meine frühere Untersuchung[2]) dieses Milchsaftes hatte bezüglich des wichtigsten Bestandteils, des Antiarins, die Formel $C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$, sowie seine Spaltbarkeit in Antiarigenin, $C_{21}H_{30}O_5$, und einen mit Rhamnose metameren Zucker $C_6H_{12}O_5$, Antiarose, ergeben; letztere wurde zwar nicht direkt krystallisiert erhalten, ihre Oxydation mit Bromwasser führte aber zum prächtig krystallisierenden Lacton $C_6H_{10}O_5$ der Antiaronsäure. Inzwischen sind uber den Antiarissaft neben einigen rein pharmakologischen Arbeiten nur 2 Abhandlungen erschienen, welche für die chemische Seite wichtig sind: Windaus und Welsch[3]) haben festgestellt, daß das krystallisierte Antiarharz, welches ich seinerzeit als Nebenprodukt gewonnen hatte, im wesentlichen aus dem Zimtsäureester des α-Amyrins besteht; andererseits hat Seligmann[4]) aus einem von ihm 1899 in Sarawak gesammelten Safte (unter Benutzung einer anderen Methode) ein Antiarin gewonnen, dessen Eigenschaften in einigen wesentlichen Punkten von

[1]) Diese Berichte **31**, 540 [1898], **33**, 2088 [1900].
[2]) Arch. d. Pharm. **234**, 439 [1896].
[3]) Arch. d. Pharm. **246**, 504 [1908].
[4]) Journ. of Physiology **29**, 39 [1903].

dem längst bekannten Glykosid gleichen Namens abweichen; namentlich soll nach Seligmann dem neuen Antiarin auch eine andersartige physiologische Wirkung zukommen. Da ich seinerzeit bei der Spaltung des alten Antiarins auf erhebliche Schwierigkeiten insofern stieß, als die Ausbeute an Antiarigenin durch starke Harzbildung wesentlich herabgedrückt wurde, konnte ich damals dieses Spaltungsprodukt nur sehr dürftig charakterisieren; alle meine Bemühungen, neue größere Mengen von Milchsaft zu erhalten, blieben aber erfolglos, bis es Hrn. Stadtrat Dr. Ficke aus Freiburg i. B. gelang, bei einem Aufenthalte in Buitenzorg das dortige Departement van Landbouw für die Sache zu interessieren, und durch das freundliche Entgegenkommen dieser Behörde bekam ich in den letzten Monaten zwei größere und eine kleine Sendung des wertvollen Materials, wovon ein Teil durch Zusatz von 10—20% Alkohol, der andere durch Chloroform konserviert war. Der Direktion des Departements, sowie Hrn. Dr. Ficke bin ich dadurch zu lebhaftem Danke verpflichtet.

Vorläufig konnte ich nur die Verarbeitung des Saftes auf seine Hauptbestandteile erledigen, dabei ergab sich aber das wichtige Resultat, daß tatsächlich ein zweites Antiarin existiert, und dieses β-Antiarin ist in dem jetzt vorliegenden Safte sogar in weit überwiegender Menge vorhanden gegenüber dem alten α-Antiarin; mein Material vom Jahre 1896 hatte keinerlei Andeutung von solcher β-Verbindung geliefert.

Meine frühere Methode zur Verarbeitung des Saftes läßt sich wesentlich vereinfachen durch Weglassung des anfänglichen 6-maligen Schüttelns mit Äther: Eine vollständige Wegnahme der ätherlöslichen Bestandteile wird dadurch doch nicht erreicht, und die beim Schütteln leicht eintretende, höchst lästige Emulsionsbildung ist trotz aller Vorsicht nur schwer gänzlich zu vermeiden.

Ich versetze deshalb jetzt den Milchsaft direkt mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen 95-prozentigen Alkohols; der hierdurch erzeugte Niederschlag (l. c. »II«), sowie die abgetrennte Lösung (l. c. »III«) werden nach der älteren Vorschrift weiter verarbeitet[1]) bis zur Abscheidung des α-Antiarins (l. c. »VI«)[2]); von

[1]) Ein zufälliges Versagen meines Vakuum-Destillierapparates zwang mich diesmal, das direkte Verdampfen der einzelnen Lösungen auf dem Dampfbade zu versuchen: dies kann anscheinend ohne jeden Nachteil geschehen; der Saft reagiert zwar deutlich sauer, die betreffende organische Säure ist aber offenbar auch bei höherer Temperatur wirkungslos gegenüber dem Antiarin. — Die l. c. mit IV und V bezeichneten Alkohol-Niederschläge enthalten, neben dem früher entdeckten Kalisalpeter (und viel amorpher organischer Substanz) ein hübsch krystallisierendes Magnesiumsalz einer organischen Säure; genauere Untersuchung fehlt noch.

[2]) Gemäß meiner früheren Beschreibung (l. c. S 447): »höchst charakteristische« »rautenförmige Blätter« oder auch »Tafeln«.

diesem gewann ich aus 11 kg Saft 25.5 g als Rohprodukt A. Dessen sirupöse Mutterlauge, noch 480 g wiegend, schied bei 3-wöchentlicher Aufbewahrung über festem Ätzkali nochmals eine erhebliche Menge von Krystallen B ab, diese waren aber zumeist nadelförmig, vereinzelt auch zu Nadelwarzen vereinigt, also sichtlich ein andersartiges Material, und noch wesentlich mehr davon war auf folgendem Wege zu gewinnen: die dickflüssige Mutterlauge von B, verdünnt mit dem $1^1/_2$-fachen Gewichte absoluten Alkohols, gab bei fraktionierter Fällung mit zweimal je 200 g chlorcalciumtrocknem Äther dicksirupöse Niederschläge (a und b), die von b abgegossene letzte Lösung wurde durch Destillation vom Äther befreit und (wegen der jetzt stark sauren Reaktion) bei 60° zum Sirup verdunstet, dieser, noch 160 g wiegend, ergab nach Verdünnung mit 40 g Wasser und Impfung mittels B bald eine weitere nadelförmige Krystallisation C, zu deren Vollendung etwa 6-tägiges Stehenlassen unter häufigem Umrühren (schließlich auch noch Abkühlung durch Eis) ratsam ist. Ein weiterer (kleiner) Anteil von β-Antiarin steckt endlich noch in obigem Äther-Niederschlage b, er ist daraus gewinnbar durch Verdünnen des Sirups b mit wenig Wasser, Impfung und mehrtägiges Stehenlassen unter Schutz vor Verdunstung bei öfterem Umrühren[1]).

Auf Grund dieser Reihenfolge in der Abscheidung sollte man nun vermuten, daß das tafelförmige α-Antiarin schwerer löslich ist als das nachträglich ausgeschiedene β-Antiarin. Dies trifft jedoch nicht mehr zu für die annähernd gereinigten Substanzen, es hat vielmehr den Anschein, als ob die β-Verbindung durch einen größeren Prozentsatz von Beimengungen leichter am Auskrystallisieren verhindert wird als α-Antiarin. Zum Umkrystallisieren von rohem α- wie von β-Antiarin sind mindestens 10 Tle. kochendes Wasser nötig, und falls eine Filtration erforderlich ist, sogar 15 Tle., beide Substanzen scheiden sich dann beim Erkalten der Lösungen leicht und rasch in reichlicher Menge wieder ab, weil beide bei gewöhnlicher Temperatur erst von mehr als 200 Tln. Wasser gelöst werden. Waren ursprünglich beide mit einander vermengt, so krystallisiert beim Erkalten der kochend heißen Lösung immer zuerst derjenige Gemengteil aus, welcher in größter Menge vorhanden war. Die Mutterlauge, entsprechend konzentriert, liefert dann zumeist ein unterm Mikroskop leicht erkennbares Gemisch beider Formen, und deren Mutterlauge ergibt schließlich in der Regel wieder eine einheitliche Krystallisation des in kleinerem Prozentsatze vorliegenden Bestandteils.

Auf diesem Wege (also unter sorgfältiger Prüfung jeder einzelnen Fraktion mittels Mikroskop) gewann ich, ausgehend von 11 kg Antiarissaft, aus obigem Rohprodukt A 21.5 g völlig einheitliches, tafelförmiges α-Antiarin; der Rest von A, sowie B und C bestanden

---

[1]) Bei der Abtrennung sämtlicher Antiarin-Krystallisationen muß vor Beginn des Auswaschens die Mutterlauge durch Saugen allein so vollständig als irgend möglich entfernt werden, erst wenn die Begleitstoffe möglichst beseitigt sind, kommt die Schwerlöslichkeit der Antiarine zur Geltung; zum Auswaschen benützt man das nötige Minimum von Wasser (für die 25.5 g von A genügten z. B. insgesamt 10 ccm Wasser).

dagegen vorwiegend aus nadel- oder säulenförmigem β-Antiarin, von welchem ich etwa 45 g im reinen Zustande herauszuarbeiten vermochte. Beide Antiarin-Arten unterscheiden sich von einander 1. durch die höchst charakteristische Krystallform, 2. durch Schmelzpunkt, 3. Menge des Krystallwassers, 4. C- und H-Gehalt (s. unten); nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Straub besteht aber kein Unterschied betreffend ihrer Toxizität[1]) und Art der Wirkung bei Fröschen; ferner fand Straub nicht bestätigt die Angabe Seligmanns (l. c. S. 43), daß »Antiarin in wäßriger Lösung rasch seine toxische Wirkung verliert«, nach Straub erwies sich eine wäßrige Lösung mit 0.04 mg in 1 ccm beim Aufbewahren in lose verschlossener Flasche nach 3 Tagen völlig unverändert wirksam; ich vermute, daß hier bei Seligmann eine Verwechslung mit »Ipooh«, dem ursprünglichen Milchsafte, mitspielt; in diesem unterliegt das Antiarin sehr rascher Zersetzung, namentlich wenn der Saft etwa noch stark verdünnt wurde.

α-Antiarin. Krystallform s. oben. — Schmp. 220—225°.

I. 0.307 g lufttr. Glykosid aus neuem Safte bei 105° 0.0364 g H_2O. — II. 0.2227 g feingepulvertes gleiches Material im Vakuum über Schwefelsäure innerhalb 24 Stunden 0.0257 g H_2O. — III. 0.16 g desgl., aber Präparat vom Jahre 1896, im Vakuum über Schwefelsäure in 36 Stunden 0.0185 g H_2O. — IV. 0.1244 g vakuumtr. Substanz 0.2796 g CO_2, 0.0843 g H_2O.

$C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$. Ber. H_2O 12.03.
Gef. » I. 11.86, II. 11.54, III. 11.56[2]).

$C_{27}H_{42}O_{10}$. Ber. C 61.56, H 8.04
Gef. » 61.30 (früher 61.52, 61.41), » 7.58 (früher 7.94, 8.16).

Die neue Zahl für H ist zwar etwas kleiner als früher; vorläufig besteht aber noch kein Anlaß zur Änderung der ganzen Formel, welche ohnedies noch genauerer Bestätigung bedarf.

Mit Bezug auf meine früheren Beobachtungen beim Digitoxin[3]) habe ich jetzt auch das Verhalten des α-Antiarins zu Natronlauge untersucht: 0.44 g α-Antiarin + 1 Mol.-Gew. NaOH (verwendet als $^1/_{10}$-n.Lauge) in Druckflasche wurden in kochendem Wasser erhitzt: Bei anfänglichem öfterem Umschwenken erfolgte leicht Auflösung, nach einstündigem Erhitzen beim Erkalten keine Krystallisation mehr und beim folgenden Verdunsten im Vakuum völlig amorphes Eintrocknen, also wurde das Antiarin sicher wesentlich verändert; die konzentrierte Lösung des Rohproduktes reagiert

[1]) Beiderseits für 30 g Temporaria = 0.024 mg in 1 ccm Wasser; Versuchszeit: Anfangs Oktober.

[2]) Demnach kann man das Krystallwasser auch ohne Erhitzen bestimmen, und aus III folgt, daß bei 14-jähriger Aufbewahrung im Präparaten-Glase keine Verwitterung stattfand.

[3]) Diese Berichte 32, 2199 [1899].

zwar noch deutlich auf Phenolphthalein, enthält also wohl etwas unverbrauchtes Alkali, sie gibt aber weder mit Kohlendioxyd, noch mit Salzsäure (ohne Erhitzen) einen Niederschlag; auch krystallisierte Fällungen mit Metallsalzen waren (im Gegensatz zum Digitoxin-Produkt) bisher nicht zu erzielen.

Neue Spaltungsversuche. Welche erheblichen Schwierigkeiten die Spaltung bietet, habe ich schon im Jahre 1896 loc. cit. mitgeteilt: Statt der berechneten ca. 60-proz. Ausbeute an krystallisiertem Antiarigenin konnte ich damals nur ca. 16 % gewinnen. Eine Reihe von neuen Versuchen (wieder mit je einigen Dezigrammen Glykosid, aber mit größter Sorgfalt durchgeführt) ergab als wichtigste Resultate die folgenden: 1. Emulsin bewirkt bei 33—35° innerhalb 20 Stunden keine Hydrolyse, das α-Antiarin kann leicht vollständig zurückgewonnen werden; 2. bei Anwendung von sehr verdünnter, 1.5-prozentiger Salzsäure ist zu vollständiger Spaltung mindestens 10-stündiges Erhitzen in kochendem Wasser nötig, die Ausbeute an krystallisiertem Spaltungsprodukt aber eher noch schlechter als bei der alten Methode; 3. bei der letzteren (Anwendung von 8 Tln. 50-prozentigem Alkohol + 2 Tln. konzentrierter Salzsäure, also ca. 7.6 % ClH) ist für eine nennenswerte Spaltung eine Minimal-Temperatur von 70° erforderlich. Diese Versuche werden zwar noch ergänzt; aussichtsvoller ist aber wahrscheinlich eine andere Methode: α-Antiarin wird schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht von Permanganat angegriffen, besonders energisch aber in der Hitze, und in beiden Fällen ließ sich vorläufig wenigstens ein krystallisiertes Produkt gewinnen.

β-Antiarin. Krystallform: bei kleinen Mengen von Material Nadeln, bei größeren meist Säulen, vielfach buschelförmig; niemals wurde Umwandlung in Tafeln oder Blätter beobachtet. — Schmp. 206—207°[1]). — Neutral, frei von Stickstoff und von Asche; Glykosid.

I. 0.3228 g lufttr. feingepulverte Sbst bei 105° 0.0314 g H_2O. — II. 0.3034 g desgleichen im Vakuum über Schwefelsäure in 24 Stdn. 0.0276 g H_2O. — III 0.149 g bei 100° getr. Sbst. 0.3411 g CO_2, 0.0949 g H_2O.

$C_{27}H_{38}O_{10} + 3 H_2O$.	Ber.	H_2O	9.38.
oder $C_{28}H_{38}O_{10} + 3 H_2O$.	»	»	9.19.
	Gef.	»	I. 9.73, II. 9.10.

$C_{27}H_{38}O_{10}$.	Ber.	C 62.04,	H 7.33.
oder $C_{28}H_{38}O_{10}$.	»	» 62.89,	» 7.17.
	Gef.	» 62.43,	» 7.13.

[1]) Hiernach hatte Seligmann (der wahrscheinlich nur über kleinere Mengen verfügte) noch ein Gemenge in Händen; denn er schreibt (l. c. S. 48) »nadelförmige Krystalle oder manchmal flache Platten mit nicht scharfem Schmelzpunkt zwischen 208° und 215°.«

Seligmann hatte gefunden: C 61.57, 61.40, 61.38, H 7.51, 7.03, 7.19, und daraus (ohne weitere Kontrolle) $C_{21}H_{30}O_8$ abgeleitet, während Angaben über Krystallwasser fehlen. Die Analyse meines, nach Krystallform und Schmelzpunkt einheitlicheren Materials würde besser stimmen für $C_{22}H_{30}O_8$ (ber. C 62.52, H 7.16), dagegen paßt dazu gar nicht das Krystallwasser: $C_{28}H_{30}O_8 + 2H_2O$ hat 7.86 % H_2O, und $3H_2O$ entsprechen 11.35 %. Wahrscheinlicher ist also zunächst eine Formel mit C_{27} oder C_{28}, immerhin bedürfen aber auch diese wesentlicher anderweitiger Bekräftigung.

Betreffs Spaltung ist vorläufig die Sachlage nicht günstiger als beim α-Antiarin: Die früher bei letzterem benutzte Methode ergibt auch beim β-Antiarin ein krystallisiertes, in Wasser wenig lösliches Produkt, aber in unbefriedigender Ausbeute. Emulsin erzeugte bei 43° innerhalb 8 Stunden keine Spur von Zucker. Erhitzt man das Glykosid in einer Druckflasche mit 20 Tln. $^1/_{10}$-*n*. Salzsäure mindestens 5 Stunden in kochendem Wasser, so wird unter Bildung von Zucker reichlich klebriges Harz abgeschieden, das aber noch weniger Krystalle liefert, als das mit stärkerer Salzsäure in kürzerer Zeit erhältliche Spaltungsprodukt. Es wird also zunächst das letztere genauer zu untersuchen sein, ebenso wie der gleichzeitig gebildete Zucker. Außerdem sind noch andere Versuche mit dem β-Antiarin in Angriff genommen.

552. A. Bistrzycki und Martin Fellmann: Ein *ortho*-Oxy-aldehyd des Triphenyl-carbinols.

(Eingegangen am 10. Dezember 1910)

Wie wir bereits kurz mitgeteilt haben [1]), läßt sich Salicylaldehyd — gleich anderen Phenolen [2]) — mit Benzilsäure kondensieren. Das Produkt, die 4-Oxy-3-aldehydo-triphenyl-essigsäure, geht bei der Kohlenoxyd-Abspaltung ziemlich glatt in 4-Oxy-3-aldehydo-triphenyl-carbinol über, das, soviel uns bekannt, den dritten der bisher erhaltenen Aldehyde der Triphenyl-methan-Reihe vorstellt. Der erste Aldehyd dieser Art war der »Leukomalachitgrün-aldehyd« von W. Löw [3]), der zweite wahrscheinlich H. Oppenheimers [4]) *p*-Alde-

---

[1]) Diese Berichte **43**, 772 [1910].

[2]) Vergl. z. B. Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte **34**, 3063 [1901]; Geipert, ebenda **37**, 664 [1904].

[3]) Ann. d. Chem. **231**, 381 [1885]. [4]) Diese Berichte **19**, 2028 [1886].

hydo-triphenylmethan, dessen Natur allerdings nicht ganz sicher festgestellt erscheint, da bei seiner Oxydation mit Silberoxyd eine Säure entsteht, die nicht identisch mit der zu erwartenden Triphenylmethan-*p*-carbonsäure ist[1]). Ein weiterer, hier zu erwähnender Aldehyd ist der interessante, lange gesuchte Triphenyl-acetaldehyd, dessen Darstellung jüngst Schmidlin[2]) gelungen ist.

Im Folgenden soll die Säure, aus der unser Oxy-aldehydo-triphenylcarbinol erhalten wurde, sowie dieses selbst näher charakterisiert werden; auch soll über Versuche berichtet werden, das Oxycarbinol zu dem entsprechenden Chinoid, einem Aldehydo-fuchson, zu anhydrisieren.

4-Oxy-3-aldehydo-triphenyl-essigsäure,

$$(C_6H_5)_2\overset{1}{C}(CO_2H).C_6H_3\overset{3}{(CHO)}.\overset{4}{O}H.$$

Setzt man zu einer warmen Lösung von 4.6 g Benzilsäure (1 Mol.) und 4 g frisch destilliertem Salicylaldehyd ($1^2/_3$ Mol.) in etwa 40 ccm reinem Benzol allmählich 7.8 g wasserfreies Zinntetrachlorid ($1^1/_2$ Mol.), so scheidet sich eine gelbe, krystallinische Doppelverbindung[3]) aus, die bald in Lösung geht, wenn man die Mischung zum Sieden erhitzt. Nach 3-stündigem Kochen läßt man die tief grünlich-braun gefärbte Flüssigkeit erkalten, befreit sie durch Ausschütteln mit stark verdünnter Salzsäure vom Zinntetrachlorid und schüttelt nun die hinterbleibende Benzolschicht 2—3-mal mit verdünnter Sodalösung aus. Wird die abgelassene, gelb gefärbte alkalische Schicht filtriert, verdünnt und mit 50-proz. Essigsäure (nicht Salzsäure, die ein unreineres Produkt ergibt) angesäuert, so fällt die entstandene Oxyaldehydosäure als ein etwas rötlicher Niederschlag aus. Sie wurde abfiltriert, zur Entfernung von noch beigemengter Benzilsäure mit Wasser ausgekocht und auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 5 g = 75 % der theoretisch möglichen. Am besten läßt sich das Rohprodukt aus Toluol krystallisieren, aus dem es sich in mikrospischen, flachen Prismen ausscheidet. Sie enthalten $^1/_2$ Mol. Toluol und zwar so fest gebunden, daß es sich durch Erhitzen nicht vollständig austreiben läßt, ohne daß die Säure selbst

---

[1]) O. Fischer und R. Albert, diese Berichte **26**, 3079 [1893]; vergl. Bistrzycki und J. Gyr, ebenda **37**, 663 [1904].

[2]) Diese Berichte **43**, 1143 [1910].

[3]) Dieselbe ist inzwischen auch von Pros (Dissert., Zürich 1910, S. 69) dargestellt und von ihm näher untersucht worden; vergl. Pfeiffer, Ann. d. Chem. **376**, 287 [1910].

eine geringe Zersetzung erleidet. Dreimal umkrystallisiert, schmilzt die Säure nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 198—200°.

0.1977 g Sbst.: 0.5643 g CO_2, 0.0968 g H_2O [1]).

$2\,C_{21}H_{16}O_4 + C_7H_8$. Ber. C 77.78, H 5.29.
Gef. » 77.84, » 5.45.

Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen haben wir jedoch Präparate der Säure benutzt, die nicht aus Toluol, sondern in der Art umkrystallisiert worden waren, daß man das Rohprodukt in heißem Benzol löste, dem man 5—10 Volumprozente Eisessig zugesetzt hatte, und die Lösung mit Ligroin versetzte. So wurden kleine, sternförmig gelagerte, farblose Prismen erhalten, die nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 197—198° unter schwacher Gelbfärbung schmolzen (kurz vorher erweichten). Erst bei ungefähr 245° beginnt in der Schmelze eine deutliche Gasentwicklung (wohl Kohlendioxyd-Abspaltung). Bei dieser — übrigens ziemlich verlustreichen — Art der Krystallisation bindet die Säure $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol, das sie, bei 75—80° getrocknet, verliert.

$2\,C_{21}H_{16}O_4 + C_6H_6$. Ber. C_6H_6 10.51, C 77.63, H 5.12.
Gef. » 10.92, » 77.70, 78.01, » 5.54, 5.54 [2]).

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75.90, H 4.82.
Gef. » 76.11, » 5.24.

Die reine (benzolhaltige) Säure löst sich in der Hitze leicht in Alkohol oder Eisessig und krystallisiert aus beiden auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in mikroskopischen Prismen bezw. Nadeln. Aus Äther-Ligroin kann man sie in schönen konzentrischen Nadelbüscheln erhalten. In Benzol ist sie selbst beim Kochen schwer löslich, leicht dagegen in siedendem Toluol oder kaltem Aceton.

4-Methoxy-3-aldhydo-triphenyl-essigsäure-methylester.

Salicylaldehyd läßt sich bekanntlich mit Jodmethan und Alkali nur schlecht methylieren [3]). Auch bei dem vorliegenden Abkömmling dieses Aldehyds bewährte sich diese Methode nicht. Dagegen verlief die Dimethylierung ziemlich gut, als eine Lösung von 2 g der benzolhaltigen Oxyaldehydosäure in 30 g 8-prozentiger Natronlauge mit Dimethylsulfat ohne äußere Erwärmung, unter starkem Schütteln, allmählich so lange versetzt wurde, bis sie fast neutral reagierte. Das

[1]) Die Protokolle der weiter angeführten Analysen, sowie sonstige nähere Angaben finden sich in der Dissertation von Martin Fellmann, Freiburg, Schweiz, 1910.

[2]) Alle Analysen wurden mit Bleichromat im Sauerstoffstrom ausgeführt.

[3]) Vergl. z. B. Bistrzycki und Stelling, diese Berichte 34, 3087, Anm. 3 [1901].

sich bald abscheidende körnige Produkt wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Methylalkohol + Wasser krystallisiert. Schwach gelbliche, zu Büscheln vereinigte, millimeterlange vierseitige Prismen, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 148—149° schmelzen.

$C_{23}H_{20}O_4$. Ber. C 76.66, H 5.55.
Gef. » 76.70, » 5.93.

4-Benzoxy-3-aldehydo-triphenyl-essigsäure.

Die Benzoylierung erfolgte unter Verwendung von 1 g benzolhaltiger Säure (1 Mol.), 10 ccm 10-prozentiger Natronlauge (8 Mol.) und 1.5 g Benzoylchlorid (4 Mol.), indem man die Temperatur nicht über 45° steigen ließ. Nach dem Verschwinden des Chlorid-Geruches wurde die Lösung mit Wasser stark verdünnt, auf 80° erwärmt, mit Eisessig versetzt und heiß filtriert. Das ausgefallene Benzoylprodukt (die Benzoesäure bleibt größtenteils in der essigsauren Lösung) krystallisiert aus heißem Alkohol auf Zusatz von ganz wenig Wasser in farblosen, meist konzentrisch gruppierten Nädelchen. Schmp. 195½—196½°, vorher Erweichung.

$C_{28}H_{20}O_5$. Ber. C 77.06, H 4.58.
Gef. » 76.75, » 5.28.

Azin der Oxy-aldehydo-säure, $[(C_6H_5)_2\overset{1}{C}(CO_2H).C_6H_3(\overset{4}{O}H).\overset{3}{C}H:N-]_2$.

Zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Säure und 0.9 g krystallisierter Soda fügt man eine gleichfalls konzentrierte Lösung von 0.2 g Hydrazinsulfat und etwas Soda. Alsbald scheidet sich das Natriumsalz der Azinsäure in gelblichen, mikroskopischen, feinen Nadeln aus. Es wurde mit sehr stark verdünnter Sodalösung ausgewaschen. Sein Krystallwasser wurde nicht bestimmt.

$C_{42}H_{30}O_6N_2Na_2$. Ber. Na 6.53 (Sbst. bei 100° getrocknet). Gef. Na 6.75.

Die freie Azinsäure fällt aus der filtrierten Lösung des Natriumsalzes in warmem Wasser auf Zusatz von verdünnter Essigsäure zunächst als Gallerte, die sich aber beim Erwärmen auf 50—60° in ein gelbes Pulver verwandelt. Es ist in heißem Alkohol schwer, in den anderen üblichen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich und wurde durch Lösen in Ammoniakwasser und Wiederausfällen gereinigt. Im Schmelzpunktsröhrchen zieht es sich bei 155° etwas zusammen und zersetzt sich bei 270—280°.

$C_{42}H_{32}O_6N_2$. Ber. N 4.24. Gef. N 4.23.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung unter starker Kohlenoxyd-Entwicklung. Die Lösung ist braunrot gefärbt mit grünlichem Schimmer.

Oxim der Oxy-aldehydo-säure. Eine Lösung von 1 g Säure und 0.9 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser wird mit 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, 15 Minuten auf 40° erwärmt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Verdünnt man die Flüssigkeit nun und säuert sie mit Essigsäure schwach an, so fällt ein Niederschlag, der aus Alkohol + Wasser in mikro-

skopischen, farblosen Nädelchen krystallisiert. Von etwa 110° an färben sie sich gelb, schmelzen aber erst bei 226° unter Gasentwicklung und gelbbrauner Färbung.

$C_{21}H_{17}O_4N$. Ber. N 4.03. Gef. N 3.90.

Das Semicarbazon wurde ganz analog dem Oxim dargestellt aus 1 g Säure, gelöst in verdünnter Sodalösung, und 0.6 g Semicarbazidchlorhydrat. Farblose, mikroskopische. meist zu Büscheln vereinigte, feine, prismatische Nadeln (aus Alkohol), die bei 198—199° nach kurz vorhergehendem Erweichen unter Zersetzung und Gelbfärbung schmelzen.

$C_{22}H_{19}O_4N_3$. Ber. N 10.79. Gef. N 10.58.

Anilinderivat. Eine alkoholische Lösung von 1 g Säure und 0.9 g reinem Anilin wurde 15 Minuten gekocht, eingeengt und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser versetzt. Es fiel ein körniges, gelbes Produkt aus, das zur Entfernung von anhaftendem Anilin wiederholt mit stark verdünnter Essigsäure verrieben wurde. Es schmilzt nach starkem Erweichen bei 85—86°, wobei es sich orangerot färbt, und löst sich leicht mit gelber Farbe in verdünnter Natriumbicarbonatlösung. Die Analysen dieses Körpers, der sich nicht krystallisieren ließ, zeigen, daß sich wider Erwarten zwei Moleküle Anilin an seiner Bildung beteiligt haben.

$C_{33}H_{28}O_3N_2$. Ber. C 79.20, H 5.60, N 5.60.
Gef. » 78.72, » 6.16, » 5.51.

Der angenommenen Bruttoformel entspricht auch die Menge des Kohlenoxyds, die beim Lösen der Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur [1]) entwickelt wurde.

$C_{33}H_{28}O_3N_2$ — CO. Ber. CO 5.60. Gef. CO 5.52.

Die Konstitution dieses Derivats ist noch fraglich. Gegen die nächstliegende Formel $(C_6H_5)_2C(CO_2H).C_6H_3(OH).CH(NH.C_6H_5)_2$ spricht u. a. seine tief gelbe Farbe, die zu intensiv ist, als daß sie ohne weiteres einer Beimengung der entsprechenden »Schiffschen Base« (—CH:N.C_6H_5) zugeschrieben werden könnte.

Über quantitative Abspaltungen von Kohlenoxyd aus der Oxyaldehydosäure haben wir vor kurzem (S. 772) berichtet. Präparativ läßt sich die Reaktion folgendermaßen ausführen.

4-Oxy-3-aldehydo-triphenyl-carbinol,

$$(C_6H_5)_2\overset{1}{C}(OH).C_6H_3(\overset{4}{OH}).\overset{3}{C}HO.$$

3 g reine benzolhaltige Oxyaldehydosäure werden in 30 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure ohne Anwärmen gelöst. Nach dem Aufhören der Kohlenoxyd-Entwicklung wird die Lösung in kalt gehal-

[1]) Wir haben nicht erhitzt, um die bei etwaiger hydrolytischer Rückbildung der Aldehydgruppe mögliche Entcarbonylierung derselben zu verhüten. Vergl. Bistrzycki und Fellmann, diese Berichte 43, 773 [1910].

tenes Wasser gegossen, das abgeschiedene, etwas harzige Produkt abgesaugt und in verdünnter, warmer Kalilauge gelöst, wobei ein wenig einer Schmiere ungelöst bleibt. Das alkalische Filtrat wird mit 3—4-prozentiger Salzsäure (nicht, wie sonst, Essigsäure) angesäuert und der ausfallende, anfangs schön gelbe Niederschlag abgesaugt und getrocknet, wobei er bald graugelb wird. Er wird in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroin versetzt. Die ausfallenden schmutzigen Flocken werden abfiltriert und das Fitrat der langsamen Verdunstung überlassen. So erhält man durchschnittlich 1.5 g hellgelbe, meist zu Drusen vereinigte, prismatische Täfelchen (gelegentlich auch andere Formen) vom Schmp. 123—124°. Die Farbe der Schmelze ist gelb, wird aber bei weiterem Erhitzen braunrot. Bei 170° beginnt eine schwache Gasentwicklung, die Anhydrisierung zum Chinoid (s. unten).

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.94, H 5.26.
Gef. » 78.64, » 5.48.

Das reine Oxy-aldehydo-carbinol ist schwer löslich selbst in siedendem Ligroin, dagegen in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol schon in der Kälte, in Eisessig oder Alkohol beim Erhitzen leicht löslich. Aus letzteren beiden Lösungsmitteln krystallisiert es gut auf vorsichtigen Zusatz von Wasser. Die hellgelbe Lösung in Eisessig färbt sich beim Erhitzen dunkler, auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (ohne Erhitzen) orangegelb. Die Lösung des Carbinols in reiner konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot; man kann ihr, ohne abzukühlen, ziemlich viel Wasser zusetzen, ehe sie entfärbt wird. Von kalter normaler Kalilauge wird das Carbinol leicht aufgenommen. Aus dieser Lösung fällt es beim Einleiten von Kohlendioxyd farblos (oder nur ganz schwach gelblich gefärbt) aus, schmilzt aber, auf Porzellan getrocknet, bei derselben Temperatur wie früher (122—123°), nachdem es kurz vor dem Schmelzpunkt gelb geworden ist.

Das *p*-Oxy-triphenyl-carbinol[1]), sein Homologes aus *o*-Kresol[2]), auch das *m*-Methoxy-*p*-oxy-triphenyl-carbinol[3]) existieren in zwei isomeren Formen von verschiedenem Schmelzpunkt. Die *α*-Formen sind gelblich und wahrscheinlich chinoid konstituiert, während die *β*-Formen, wenn absolut rein, farblos sind und anscheinend die wahren Phenolkörper vorstellen. Durch Lösen in verdünnten Alkalilaugen und Ausfällen mit Kohlendioxyd können die *α*- in die *β*-Modifikationen umge-

---

[1]) Auwers und Schröter, diese Berichte 36, 3249 [1903]; Bistrzycki und Herbst, ebenda S. 3567.

[2]) Bistrzycki und Herbst, ebenda S. 3566.

[3]) Bistrzycki und Tarczyński; vergl. Tarczyński, Dissert. Freiburg, Schweiz, 1904, S. 36.

wandelt werden; umgekehrt gehen z. B. durch Lösen in kalter, konzentrierter Schwefelsäure die β- in die α-Körper über.

Eine zweite Form des Oxy-aldehydo-carbinols zu fassen, ist uns bisher nicht gelungen.

4-Acetoxy-3-aldehydo-triphenyl-carbinol, durch kurzes Kochen des Carbinols mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten, krystallisiert aus Eisessig + Wasser in mikroskopischen, meist zu Drusen vereinigten, farblosen Prismen, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 131—132° schmelzen. Die Farbe der Schmelze ist orangegelb.

$C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 76.30, H 5.20.
Gef. » 76.28, » 5.55.

Phenylhydrazon des Oxy-aldehydo-carbinols.

Eine konzentrierte alkoholische Lösung von 1 g Carbinol wird mit einer heißen, konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1.5 g krystallisiertem Natriumacetat vermischt und aufgekocht. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Nadelchen aus, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in rundliche Drusen mikroskopischer Prismen übergehen. Sie zersetzen sich bei 177°.

$C_{26}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.24.

Das Oxim scheidet sich binnen einigen Minuten schon krystallisiert ab, wenn man zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Oxycarbinol 1 g Hydroxylaminchlorhydrat, mit 2 g krystallisierter Soda in wenig Wasser gelöst, hinzusetzt. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol + Wasser in kleinen, farblosen, meist zu Büscheln vereinigten, flachen Prismen. Sehr leicht löslich in Äther, sehr wenig in Ligroin. Wird von Eisessig mit gelblicher, von konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-gelblicher, von rauchender Salzsäure mit gelbroter Farbe aufgenommen.

$C_{20}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.36.

Im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich das Oxim bei ungefähr 95° gelb und erweicht etwas, wird aber bei 102° wieder weiß und fest und schmilzt erst bei 151°. Bei 175° zersetzt sich die Schmelze. Die beim Erhitzen offenbar eintretende Reaktion, wohl eine Anhydrisierung[1]), bedarf noch der Aufklärung.

Das Semicarbazon bildet sich bei kurzem Erwärmen (50—60°) des Carbinols (1 g) mit salzsaurem Semicarbazid (0.6 g) und Soda (1 g) in wäßrig-alkoholischer Lösung. Farblose, mikroskopische, wetzsteinartige Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). Sie färben sich von etwa 140° an gelb und zersetzen sich (vorher erweichend) bei 164° unter intensiver Rotfärbung.

$C_{21}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 11.63. Gef. N 11.40.

[1]) Vergl. V. Meyer, diese Berichte 26, 1253 [1893], wie auch O. Allendorf, ebenda 24, 2348 und 3265 [1891].

2-Aldehydo-7.7-diphenyl-chino-methan[1])

(*chin.* *m*-Aldehydo-*p*-fuchson[2])), $(C_6H_5)_2\overset{7}{C}:C_6H_3(:\overset{1}{O})(\overset{2}{CHO})$.

Zur Anhydrisierung des Oxy-aldehydo-carbinols wurde es in einem Reagensglase im Schwefelsäurebade erhitzt, während ein trockner Luftstrom das abgespaltene Wasser in ein vorgelegtes Calciumchloridrohr überführte. Von etwa 170° an wurde die Wasserabspaltung deutlich bemerkbar. Die Temperatur wurde 1½ Stunden auf 190—200° gehalten und schließlich auf 210° gesteigert.

0.6550 g Sbst.: 0.0390 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_3 - H_2O$. Ber. H_2O 5.92. Gef. H_2O 5.95.

Die tiefbraune Schmelze zu krystallisieren, gelang nicht. Daher wurde sie direkt analysiert.

$C_{20}H_{14}O_2$. Ber. C 83.91, H 4.89.
Gef. » 83.59, » 5.21.

Das gesuchte Chinoid dürfte demnach vorliegen, wenn auch wohl in nicht völlig reinem Zustande. Zerrieben stellt es ein braunes Pulver vor, das sich um 100° dunkel färbt und kurz darauf ganz unscharf zu schmelzen beginnt.

Freiburg, Schweiz, I. Chem. Laborator. d. Universität.

553. Wilhelm Traube: Über Acylderivate des Guanidins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1910.)

Von einbasischen Säuren sich ableitende Acylderivate des Guanidins sind bisher nur wenige bekannt geworden.

Korndörfer[3]) erhielt durch Erhitzen unter Druck von Guanidinchlorhydrat mit den Chloriden einbasischer Säuren, wie Acetylchlorid, Chlor-acetylchlorid, Propionylchlorid, Benzoylchlorid, die entsprechenden Monoacyl-guanidine in Gestalt ihrer salzsauren Salze. Über die Abscheidung der Acyl-guanidine aus diesen Salzen aber und über die Eigenschaften der freien Acylguanidine ist in der Arbeit Korndörfers nichts angegeben.

[1]) Bezeichnung nach Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **36**, 2336 [1903].
[2]) Bezeichnung nach v. Baeyer und Villiger, ebenda **37**, 2856 [1904].
[3]) Arch. d. Pharm. **241**, 449 [1903].

Durch Einwirkung von Essigsäure- und Propionsäureanhydrid auf Guanidin gewann ferner Korndörfer das Diacetyl- und Dipropionyl-guanidin, sowie nach der Methode von Schotten-Baumann unter Verwendung des Benzoylchlorids das Dibenzoyl-guanidin.

Als ein einfaches Säurederivat des Guanidins habe ich früher aus Cyanessigester und Guanidin das Cyanacetyl-guanidin[1]) in freiem Zustande dargestellt, das durch seine Umlagerung in das isomere 2.4-Diamino-6-oxypyrimidin charakterisiert ist.

Die Einwirkung freien Guanidins auf die Ester einbasischer Säuren hat mir jetzt eine weitere Anzahl einfacher Acyl-guanidine geliefert, wobei zu konstatieren war, daß das Guanidin insbesondere mit den Estern der stärkeren Säuren recht energisch reagiert.

Formyl-guanidin.

Gibt man zu einer nicht zu verdünnten alkoholischen Guanidinlösung die äquivalente Menge Äthylformiat, so scheidet sich unter lebhafter Erwärmung, die bei Anwendung konzentrierter Lösungen bis zum Sieden des Alkohols führt, das Monoformyl-guanidin, $NH_2.C(NH).NH.CHO$, in kleinen Krystallkörnern aus. Es ist chemisch rein, wenn die Lösung des Guanidins — aus dem Chlorhydrat durch Umsetzen mit der erforderlichen Menge Natriumäthylat und Abfiltrieren des ausfallenden Kochsalzes bereitet — kein freies Alkali enthält, und andererseits der Ameisensäureester frei von Ameisensäure ist. Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der theoretisch berechneten.

Die Analyse des von der Mutterlauge durch Absaugen getrennten, mit Alkohol und Äther gewaschenen und im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates ergab:

0.1858 g Sbst.: 0.1870 g CO_2, 0.0940 g H_2O. — 0.1732 g Sbst.: 72.6 ccm N (22°, 767 mm).

$C_2H_5N_3O$.	Ber. C	27.59,	H 5.75,	N 48.28.
	Gef. »	27.57,	» 5.68,	» 48.18.

Das Formyl-guanidin schmilzt unter Zersetzung bei 178°. In Alkohol und organischen Lösungsmitteln ist es fast gar nicht löslich, leicht löslich dagegen, mit schwach alkalischer Reaktion, in Wasser. Wird die wäßrige Lösung mit Alkohol versetzt, so fällt es wieder aus, jedoch nicht mehr rein, sondern offenbar schon vermischt mit etwas Guanidinsalz, worauf der geringere Stickstoffgehalt eines so gewonnenen Präparates hinweist.

Wird Formyl-guanidin mit kaltem Wasser übergossen und bei beständiger Kühlung die äquimolekulare Menge Brom unter Umschütteln allmählich zu-

[1]) Diese Berichte 33, 1371 [1900].

gefügt, so erhält man in leidlicher Ausbeute das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Formyl-bromguanidin, $C_2H_4N_3OBr$, in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln. Aus warmem Wasser umkrystallisiert, stellt es fast farblose Nadeln dar, die bei 125° sich lebhaft, doch ohne Verpuffung zersetzen.

0.1687 g Sbst.: 0.0884 g CO_2, 0.0370 g H_2O. — 0.2027 g Sbst.: 0.2257 g AgBr. — 0.1547 g Sbst.: 34.8 ccm N (22°, 754 mm).

$C_2H_4N_3OBr$. Ber. C 14.46, H 2.41, Br 48.19, N 25.30.
Gef. » 14.29, » 2.45, » 47.38, » 25.42.

Acetyl-guanidin.

Weit weniger energisch als auf Ameisensäureester wirkt Guanidin auf Essigester ein. Zur Darstellung des Acetylguanidins dient eine etwa 15-prozentige alkoholische Lösung des freien Guanidins, die sich beim Vermischen mit der äquimolekularen Menge frisch destillierten Essigesters nur wenig erwärmt. Im Verlauf eines oder mehrerer Tage scheidet sich aus der Flüssigkeit Acetyl-guanidin krystallinisch ab. Es kann, sofern man rasch dabei verfährt, aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

0.1360 g Sbst.: 0.1750 g CO_2, 0.0842 g H_2O. — 0.1230 g Sbst.: 43.8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_3H_7ON_3$. Ber. C 35.64, H 6.93, N 41.50.
Gef. » 35.23, » 6.92, » 41.29.

Das aus Wasser in farblosen, rhombischen Krystallen sich ausscheidende, alkalisch reagierende Acetyl-guanidin schmilzt bei 185° zu einer klaren Flüssigkeit. Erhält man die Schmelze einige Zeit bei dieser Temperatur, so erstarrt sie wieder, indem ein neuer Körper entsteht, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 261° schmilzt, und dessen Untersuchung noch aussteht. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Chlorhydrates des Acetyl-guanidins wurde bei 145° gefunden. Das von Korndörfer[1]) erhaltene Präparat schmolz bei 142°.

Chloracetyl-guanidin; Trichloracetyl-guanidin.

Vermischt man Chlor-essigester mit konzentrierter alkoholischer Guanidinlösung, so erhält man nach Verlauf eines Tages eine reichliche Krystallisation des Monochloracetyl-guanidins. Es löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Äther in feinen, farblosen Nädelchen gefällt, deren Schmelzpunkt bei 125° liegt. Es kann umkrystallisiert werden, wenn man es in wenig heißem Wasser rasch löst und die Flüssigkeit sofort abkühlt.

[1]) Arch. d. Pharm. **241**, 449 [1903].

0.1451 g Sbst.: 38.9 ccm N (19°, 763 mm). — 0.1317 g Sbst.: 0.1401 g AgCl.

$C_3H_6ON_3Cl$. Ber. N 30.99, Cl 26.16.
Gef. » 31.05, » 26.30.

Läßt man Guanidin und Trichlor-essigester in alkoholischer Lösung einige Tage stehen und dampft dann ein, so hinterbleibt ein alsbald festwerdender Sirup von Trichloracetyl-guanidin. Zur Reinigung wird das Rohprodukt auf Ton getrocknet, sodann in wenig kaltem Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt, wobei die Verbindung in kleinen farblosen Krystallen ausfällt, die bei 183° schmelzen.

0.1346 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 741 mm). — 0.1225 g Sbst.: 0.2565 g AgCl

$C_3H_4N_3OCl_3$. Ber. N 20.54, Cl 52.02.
Gef. » 20.50, » 51.78.

Fugt man konzentrierte Salzsäure zu dem Trichloracetyl-guanidin, so löst es sich zunächst, nach kurzer Zeit krystallisiert das Chlorhydrat in tafelförmigen Krystallen aus.

Benzoyl-guanidin und *m*-Nitrobenzoyl-guanidin.

Zur Darstellung des Benzoyl-guanidins geht man von einer ca. 50-prozentigen alkoholischen Guanidinlösung aus, die man mit der äquivalenten Menge benzoesauren Äthyls versetzt und einige Tage sich selbst überläßt. Dampft man dann die Flüssigkeit, aus der sich gewöhnlich bereits Krystalle abgeschieden haben, ein, so hinterbleibt ein nach dem Erkalten alsbald erstarrender Rückstand. Dieser wird mit Wasser angerieben und nach dem Trocknen auf Ton aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Das sich in derben farblosen Krystallen ausscheidende Benzoyl-guanidin zeigt der Schmp. 160°.

0.1833 g Sbst.: 0.3954 g CO_2, 0.0891 g H_2O. — 0.1587 g Sbst.: 36.8 ccm N (23°, 746 mm).

$C_8H_9N_3O$. Ber. C 58.88, H 5.52, N 25.76.
Gef. » 58.83, » 5.43, » 25.56.

Löst man Benzoyl-guanidin in heißer verdünnter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten glänzende Nädelchen des Chlorhydrates aus, die bei 207° schmelzen. Körndörfer fand den Schmelzpunkt des, wie erwähnt, auf anderem Wege gewonnenen Chlorhydrates bei 210—212°.

Das aus *m*-nitrobenzoesaurem Methyl und alkoholischem Guanidin dargestellte *m*-Nitrobenzoyl-guanidin krystallisierte aus heißem Alkohol in sternförmig angeordneten, bei 195—197° schmelzenden Nädelchen.

0.1582 g Sbst.: 0.2681 g CO_2, 0.0534 g H_2O. — 0.1497 g Sbst.: 34.5 ccm N (20°, 766 mm).

$C_8H_8N_4O_3$. Ber. C 46.09, H 3.84, N 26.89.
Gef. » 46.22, » 3.81, » 26,74.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. E. Appenzeller unterstutzt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

554. Th. Zerewitinoff: Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen mittels Magnesiumjodmethyls.

[3. Mitt.; aus dem Chem. Laborat. der Kais. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 13 Dezember 1910.)

Durch unsere fruheren Arbeiten[1]) wurde gezeigt, daß die »magnesium-organische« Methode fur Zwecke der quantitativen Bestimmung der OH-, SH-, NH- und NH_2-Gruppen in den mannigfaltigsten organischen Verbindungen mit Vorteil benutzt werden kann; selbst bei so komplizierten Verbindungen, wie Zucker und Flavon, erhält man hier genügend genaue Resultate.

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die erwähnte Methode auch im Gebiete der noch komplizierteren Verbindungen, und zwar der Alkaloide, ebenso anwendbar ist. Außerdem ist von uns das Verhalten einiger tautomeren Pseudosäuren zum Magnesiumjodmethyl untersucht worden. Was die Ausfuhrung der Methode anbetrifft, so wurde erwiesen, daß außer den bis jetzt angewandten Losungsmitteln (Amyläther und Pyridin) auch noch Xylol, Mesitylen und Anisol zur Anwendung gebracht werden können.

Ein Teil der Versuche wurde von Hrn. D. Kleinermann ausgefuhrt.

1. Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in Alkaloiden.

Die Alkaloide — gewöhnlich tertiäre aliphatische Amine — sind meistens als Derivate der folgenden Verbindungen zu betrachten: 1. des Pyrrolidins, 2. Pyridins, 3. Chinolins, 4. Isochinolins und

[1]) Diese Berichte 40, 2023 [1907]; 41, 2233 [1908].

5. Phenanthrens. Wir haben die Vertreter aller dieser Gruppen untersucht.

Das Atropin enthält 1 Hydroxyl, während das Cocain, das ebenfalls ein Derivat des Tropins ist, keinen aktiven Wasserstoff enthält. In Übereinstimmung damit konnten wir im Atropin nur 1(OH) nachweisen; im Cocain, welches in Form seines Chlorhydrats zur Untersuchung kam, wurde nur 1 aktives Wasserstoffatom aufgefunden, das dem Molekül der Salzsäure gehörte. Die Base selbst entwickelt, mit CH_3MgJ zusammengebracht, kein Methan.

Von den Alkaloiden des Chinabaumes wurden untersucht:

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$,
Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$,	Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$.

Alle hier angeführten vier Alkaloide (Chinolingruppe) enthalten bekanntlich je ein Hydroxyl, was durch Isolieren des entsprechenden Acetyl- bezw. Benzoylderivats festgestellt ist. Die Resultate unserer Bestimmungen stehen mit dieser Tatsache im vollen Einklang: in jedem dieser Alkaloide wurde nur 1(OH) aufgefunden.

Das Brucin (Chinolingruppe), sowie das Narkotin (Isochinolingruppe) enthalten, wie bekannt, keine Hydroxylgruppe. Dies ist durch unsere Versuche bestätigt worden.

Das Morphin (Phenanthrengruppe) enthält, der Zusammensetzung seiner Acetyl- sowie der Benzoylverbindung nach, zwei Hydroxylgruppen. Bei unseren Bestimmungen des aktiven Wasserstoffes wurde sowohl wasserfreies, als auch krystallwasserhaltiges ($C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$) Morphin untersucht. Im Molekül des ersteren wurden 2 Atome, in dem zweiten 4 Atome des aktiven Wasserstoffes aufgefunden.

Alle hier erwähnten Bestimmungen sind in Pyridinlösung, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch beim Erwärmen bis 85° ausausgeführt worden. Die Alkaloide, die aktiven Wasserstoff enthalten, reagieren mit $CH_3.MgJ$ schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie quantitativ Grubengas ausscheiden; wird aber jetzt die Reaktionsmasse erhitzt, so tritt keine weitere Bildung von Methan ein, d. h. die untersuchten Alkaloide enthalten keine Amidogruppe. Zu demselben Schlusse führen bekanntlich auch die anderen Methoden, jedoch auf weit komplizierterem Wege.

Die »magnesium-organische« Methode ist somit auch für die Bestimmung der Anzahl der mit Sauerstoff bezw. mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome in Alkaloiden zu empfehlen; sie verdient sogar, dank der Schnelligkeit, mit der die entsprechenden Operationen ausgeführt werden können, sowie dem geringen Verbrauch der zu untersuchenden Substanz (was gerade in dieser Gruppe äußerst wichtig ist) vor allen übrigen, bis jetzt angewandten Methoden den Vorzug.

Tabelle I.

	Gewicht der Substanz	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm		Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff			Zahl der akti Wasserstoffat im Molekü	
		bei gewöhnl. Temperatur	beim Erwärmen	gefunden: bei gewöhnl. Temperatur	gefunden: beim Erwärmen	berechnet	gefunden: bei gewöhnl. Temperatur	gefunden: beim Erwärmen
	g	ccm	ccm					
Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$ . .	0.0350	3.01	3.25	0.386	0.416	0.346	1.12	1.20
Cocain, $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$.	0 0401	3.18	3.13	0.356	0 350	0.295	1.21	1.19
Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$	0.0312	13.02	—	1.873	—	1.852	7.08	—
Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. . .	0.0321	2.15	2.60	0 301	0.364	0.309	0.97	1.18
Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$ . .	0.0302	2.81	2.87	0.418	0.427	0.340	1.22	1.25
Chinidin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . .	0.0578	3.40	3.40	0.264	0.264	0.309	0.86	0.86
Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$.	0.0440	3.70	3.60	0.377	0.367	0 340	1.11	1.08
Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. . .	0.0491	0.54	—	0.049	—	0	0.19	—
Narkotin, $C_{22}H_{23}NO_7$ . .	0.0612	0	—	0	—	0	0	—
Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$	0.0430	12.52	12.50	1 307	1.307	1.320	3.96	3.96
Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3$ . .	0.0681	10 40	10.42	0.686	0.686	0.702	1.95	1.96

2. Das Verhalten von Pseudosäuren gegen Magnesiumjodmethyl.

Die tautomeren Verbindungen mit der Gruppe .CO.CH₂. reagieren mit $CH_3.MgJ$ unter Bildung von Methan, d. h. sie verhalten sich wie Verbindungen mit der isomeren Gruppe .C(OH):CH.[1]), wobei bei gewöhnlicher Temperatur eine gegen die Theorie etwas geringere, bei 100° genau die theoretische Wasserstoffmenge in Reaktion tritt. Ähnlich reagieren mit $CH_3.MgJ$ auch die Pseudosäuren (*aci*-Nitroverbindungen). Bekanntlich sind die primären und sekundären Nitroverbindungen mit der Gruppe $\rightarrow C.CH_2.NO_2$ bezw. $\rightarrow C.CH(NO_2).C \leftarrow$ imstande, Salze zu bilden, indem sie zuerst in eine labile Form $R.CH:N{<}^{O}_{OH}$ übergehen. Laut dieser Formel müssen die primären und sekundären Nitroverbindungen mit $CH_3.MgJ$ wie die Hydroxylverbindungen reagieren.

Die von uns an Nitromethan, Nitroäthan, primärem und sekundärem Nitropropan und Phenyl-nitromethan angestellten Versuche haben in der Tat gezeigt, daß sie mit $CH_3.MgJ$ unter Ausscheidung eines Grubengas-Moleküls reagieren, als ob sie 1(OH) ent-

[1]) Diese Berichte **41**, 2242 [1908].

hielten. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine gegen die Theorie etwas geringere Wasserstoffmenge in Reaktion. Vielleicht entsteht hier in Pyridin- bezw. Amyläther-Lösung ein bestimmtes Gleichgewicht,

$$R.CH_2.N{\lessdot}^{O}_{O} \rightleftarrows R.CH:N{<}^{O}_{OH},$$

das beim Verbrauch des einen Isomeren sich nicht momentan wieder einstellt. Beim Erwärmen wächst die Menge der *aci*-Form an, denn bei 100° gibt die Umsetzung mit $CH_3.MgJ$ im Molekül einer Nitroverbindung fast genau ein Atom des aktiven Wasserstoffes an.

Als Lösungsmittel für die Nitroverbindungen haben wir sowohl Amyläther als auch Pyridin angewandt. Die Natur dieser Lösungsmittel hat keinen wesentlichen Einfluß, und es scheint, als ob durch sie auch das oben erwähnte Gleichgewicht nicht beeinflußt würde.

Tabelle II.

	Lösungsmittel	Temperatur °	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm ccm	Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff	Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül
Nitromethan . . .	Amyläther	18	0.0735	22.22	1.36	0.83
»	»	100	0.0735	24.98	1.52	0.93
»	Pyridin	18	0.0272	9.93	1.60	0.97
Nitroäthan	Amyläther	20	0.0862	16.54	0.86	0.65
»	»	100	0.0862	20.23	1.05	0.79
Nitropropan (primär)	»	19	0.1384	23.11	0.75	0.68
» »	»	100	0.1384	24.56	0.80	0.71
» (sekundär)	»	18	0.1219	21.19	0.78	0.69
» »	»	100	0.1219	24.66	0.91	0.81
Phenyl-nitromethan .	Pyridin	20	0.1260	15.41	0.55	0.75

3. Über die Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel.

Für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes mit Hilfe des Magnesium-jodmethyls haben J. Sudborough und H. Hibbert[1]) Amyläther als Lösungsmittel vorgeschlagen, da dessen Dampfspannung sehr gering ist und es sich gegen $CH_3.MgJ$ völlig indifferent verhält. Von uns wurde zu demselben Zwecke das Pyridin[2]) vorgeschlagen, welches offenbar für organische Verbindungen ein Lösungsmittel von allgemeiner Bedeutung darstellt.

[1]) Proc. Chem. Soc. 19, 285 [1903].

[2]) Diese Berichte 40, 2025 [1907].

Tabelle III.

	Lösungsmittel	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm ccm	Prozentgehalt an Hydroxylen gefunden	Prozentgehalt an Hydroxylen berechnet	Hydroxylzahl im Molekül gefunden	Hydroxylzahl im Molekül berechnet
Menthol	Xylol	0 0362	5 11	10.76	10.90	0.99	1
Menthol	Mesitylen	0.0732	10 62	11.06	10.90	1.01	1
Menthol	Anisol	0.0402	5.60	10 64	10 90	0 98	1
Diphenylcarbinol	Xylol	0.0248	2.70	8 32	9.24	0.90	1
Diphenylcarbinol	Mesitylen	0.0160	2 20	10 51	9 24	1.14	1
Diphenylcarbinol	Anisol	0.0280	4.00	10.92	9 24	0 94	1
p-Nitrophenol	Anisol	0 0716	10 22	10.90	12.23	0.89	1

Tabelle IV

	Lösungsmittel	Gewicht der Substanz g	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm: bei gewöhnl. Temperatur ccm	Volumen des Methans bei 0° und 760 mm: beim Erwärmen ccm	Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff: gefunden bei gewöhnl. Temperatur	Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff: gefunden beim Erwärmen	Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff: berechnet	Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül: gefunden bei gewöhnl. Temperatur	Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül: gefunden beim Erwärmen	Zahl der aktiven Wasserstoffatome im Molekül: berechnet
Amidoazobenzol	Pyridin	0.0140	1.70	3.30	0.545	1.058	1.015	1.07	2.08	2
Amidoazobenzol	Xylol	0 0121	1.36	2.81	0.505	1.043	1.015	0.99	2.05	2
$C_6H_5.N:N.C_6H_4\ NH_2[C_6H_3(NO_2)_3]$ . .	Xylol	0.0177	0.99	1.94	0.251	0.492	0.488	1 03	2.02	2
(*o*)-$C_6H_4(NH_2)(COOH)[C_6H_3(NO_2)_3]$ . .	Pyridin	0.0224	3.07	4 01	0 615	0 804	0.857	2.15	2.81	3
(*o*)-$C_6H_4(NH_2)(COOH)[C_6H_3(NO_2)_3]$ . .	Xylol	0.0116	1.50	2 30	0 580	0.890	0.857	2 03	3.11	3
m-Nitranilin	Mesitylen	0 0294	4 80	8.82	0.733	1.344	1 449	1.01	1.[illegible]	2

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Verwendung einiger anderer Lösungsmittel versucht. Für unsere Zwecke sind von den organischen Lösungsmitteln zu allererst diejenigen nicht zu brauchen, die mit CH_3.MgJ unter Bildung von Methan reagieren; dies sind: Alkohole, Phenole, Säuren, Mercaptane, primäre und sekundäre Amine und die tautomeren Enol-Keto-Verbindungen. Ferner ist die Anwendung auch derjenigen Lösungsmittel ausgeschlossen, die mit CH_3.MgJ zwar nicht unter Ausscheidung von Grubengas reagieren, aber mit ihm Additionsprodukte zu bilden imstande sind, die mit aktivem Wasserstoff der zu untersuchenden Substanz nicht in Umsetzung treten. Hierher gehören Aldehyde, Ketone, Ester, tertiäre Nitroverbindungen. Es bleiben somit übrig:

Kohlenwasserstoffe — (bis jetzt noch nicht angewandt),
Äther — (angewandt wurde: Amyläther).
tertiäre Amine (angewandt wurde: Pyridin).

Nun haben wir die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe anzuwenden versucht, und zwar das Xylol (Sdp. 138-143°) und das Mesitylen (Sdp. 163°). Deren Dampfspannung ist so gering, daß sie praktisch keine Korrektion verlangt. Außerdem wurden einige Bestimmungen in Anisol (Sdp. 152°) ausgeführt, welches sich seiner Passivität nach den aromatischen Kohlenwasserstoffen nähert.

Das Xylol, Mesitylen und Anisol wurden über Natrium destilliert. Die magnesium-organische Verbindung wurde wie immer in Amylätherlösung hergestellt. Die Bestimmungen des aktiven Wasserstoffes in verschiedenen organischen Verbindungen ergaben unter Anwendung der erwähnten 3 Lösungsmittel genügend genaue Resultate, wie dies aus den Tabellen auf S. 3594 zu ersehen ist: in Tabelle III sind die Ergebnisse der Hydroxyl-Bestimmungen, in Tabelle IV die der NH_2-Bestimmungen zusammengestellt.

Die Bestimmungen der Amidogruppen wurden auf dem üblichen Wege ausgeführt, d. h. es wurde zuerst bei Zimmertemperatur gearbeitet, wobei die Amidogruppe wie gewöhnlich nur mit einem ihrer Wasserstoffatome reagierte; wird aber die Reaktionsmasse innerhalb 5 Minuten bis 85° erwärmt, so tritt auch das zweite Wasserstoffatom der Amidogruppe quantitativ in Reaktion.

Auf diese Weise wurde festgestellt, daß Xylol, Mesitylen und Anisol bei Bestimmung des aktiven Wasserstoffes als vollkommen passende Lösungsmittel zu betrachten sind.

555. J. v. Braun und W. Sobecki: Synthese von Verbindungen der normalen Amylreihe aus Piperidin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1910.)

Der Zugang zu Verbindungen, welche die unverzweigte Kette $CH_3.(CH_2)_4$ – enthalten, ist bekanntlich ein recht schwieriger; in der Natur kommen sie, im Gegensatz zu manchen höheren normalen Gliedern der Fettreihe und ebenso im Gegensatz zu Amylverbindungen mit verzweigter Kette nur ganz spärlich vor[1]), und die Gewinnung des *n*-Valeraldehyds, $CH_3.(CH_2)_3.CHO$, aus welchem der normale Amylalkohol und die normalen Amylhalogenverbindungen sich darstellen lassen[2]), ferner auch des *n*-Amylamins (aus *n*-Capronsäureamid oder *n*-Valeronitril) ist recht teuer und zum Teil wenig ergiebig. Als wir daher kürzlich, gelegentlich von Versuchen, über die wir an anderer Stelle berichten werden, einige Verbindungen der normalen Amylreihe darstellen mußten, benutzten wir die Gelegenheit, um einen neuen. in diese Reihe führenden Weg ausfindig zu machen, und dies gelang uns auch in recht glatter Weise, indem wir das Piperidin zum Ausgangspunkt nahmen.

Vor einiger Zeit teilte der eine von uns kurz mit, daß das aus Piperidin entstehende ε-Chloramyl-benzamid, $Cl.(CH_2)_5.NH.CO.C_6H_5$, gegen Reduktionsmittel außerordentlich resistent ist[3]); mit keinem der gebräuchlichen Mittel hat sich der Ersatz des Chlors gegen Wasserstoff in einigermaßen größerem Umfange durchführen lassen. Daß die entsprechende Jodverbindung für die Eliminierung des Halogens geeigneter sein würde, war bis zum gewissen Grade vorauszusehen, und in der Tat konnten wir feststellen, daß unter geeigneten Bedingungen das *n*-Amyl-benzamid, $CH_3.(CH_2)_4.NH.CO.C_6H_5$, sich aus Jodamyl-benzamid in äußerst glatter Weise gewinnen läßt.

Zu seiner Darstellung übergießt man die Jodverbindung mit so viel konzentrierter Salzsäure und Eisessig, daß eine klare Lösung resultiert (auf 100 g Jodid etwa 1 kg Salzsäure und 500 g Eisessig), kühlt mit Eis ab und trägt innerhalb einer Stunde in kleinen Portionen die dem Jodid gleiche Gewichtsmenge Zinkstaub unter Turbinieren ein. Nach Ablauf von mehreren Stunden setzt man, ohne weiter für Kühlung zu sorgen, noch dieselbe Quantität Zink auf einmal zu und turbiniert weiter, bis eine der Flüssigkeit entnommene Probe sich als

[1]) Vergl. z. B. Dunstan, Henry, Journ. Chem. Soc. **73**, 226.
[2]) Lieben und Rossi, Ann. d. Chem. **159**, 70 [1871].
[3]) Diese Berichte **42**, 1434 [1909].

frei von organischen Halogenverbindungen erweist. Hat man reines Jodamyl-benzamid als Ausgangsmaterial genommen, so ist dieser Zeitpunkt nach etwa 2 Tagen erreicht. Hat man aber, was für das präparative Arbeiten weit bequemer ist, rohes Jodamid angewandt (wie es durch Kochen der Chlorverbindung mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung und Fällen mit Wasser entsteht und immer kleine Mengen Chlorid enthält), so ist dem Reaktionsprodukt unverändertes Chloramyl-benzamid beigemengt, welches auch bei fortgesetzter Einwirkung des Zinks sein Halogen nicht abgibt. Man unterbricht dann das Turbinieren, sobald keine organische Jodverbindung in der Reaktionsflüssigkeit mehr nachweisbar ist, gießt vom Zinkschlamm ab, preßt letzteren gut aus, verdünnt die Flüssigkeit mit viel Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, wäscht mit Soda, trocknet über Kaliumcarbonat und fraktioniert im Vakuum.

Das *n*-Amyl-benzamid, $CH_3.(CH_2)_4.NH.CO.C_6H_5$, destilliert fast vollständig unter 15 mm Druck bei 208—210°, dann folgt bis 220° ein geringer, noch halogenfreier Nachlauf, und es hinterbleibt im Destillationskolben, falls man vom rohen Jodamid ausgegangen ist, lediglich das unveränderte, erst bei ca. 240° destillierende Chloramyl-benzamid. Die Benzoylverbindung des *n*-Amylamins stellt ein schwer bewegliches, ganz farbloses Öl dar, welches auch bei längerem Abkühlen nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; die Menge entspricht sehr nahe der des angewandten Jodids.

0.1728 g Sbst.: 0.4750 g CO_2, 0.1336 g H_2O.

$C_{12}H_{17}ON$. Ber. C 75.39, H 8.90.
Gef. » 74.97, » 8.65.

Durch Verseifung läßt sich aus dem Amid natürlich glatt das *n*-Amyl-amin erhalten. Wichtiger noch in präparativer Hinsicht scheint uns die Tatsache zu sein, daß man vom Amyl-benzamid aus in einer Operation direkt zum *n*-Amylchlorid, $CH_3.(CH_2)_4.Cl$, und zum *n*-Amylbromid, $CH_3.(CH_2)_4.Br$, gelangen kann, wenn man die in den letzten Jahren von dem einen von uns vielfach durchgeführte Destillation mit Chlor- und Bromphosphor[1]) zu Hilfe nimmt und das neben den Halogenprodukten nach der Gleichung:

$$C_5H_{11}.NH.CO.C_6H_5 + PCl_5 = C_5H_{11}.N:C(Cl).C_6H_5 + POCl_3 + HCl$$
$$= C_5H_{11}Cl + N\;C.C_6H_5 + POCl_3 + HCl$$

entstandene Benzonitril durch fraktionierte Destillation, oder — was quantitativer geht — durch Verseifung entfernt.

Die Destillation mit Phosphorpentachlorid läßt sich unter gewöhnlichem Druck durchführen; das in einem Fraktionierkolben unter

[1]) Vergl. z. B. diese Berichte **43**, 2837 [1910].

Ausschluß der Feuchtigkeit der Luft zusammengeschmolzene Gemenge von Amid und PCl_5 verflüchtigt sich beim Destillieren über freier Flamme zwischen 90° und 180° als ganz farblose Flüssigkeit, nur einen geringen, harzigen Rückstand im Kolben hinterlassend. Das durch kaltes Wasser vom Phosphoroxychlorid befreite Destillat erweist sich als mit Wasserdampf ohne Rückstand flüchtig und liefert, nachdem es mit der dreifachen Menge Salzsäure 5 Stunden auf 150° erwärmt worden ist, völlig reines bei 106° siedendes *n*-**Amylchlorid**.

0.1421 g Sbst.: 0.1912 g AgCl.

$C_5H_{11}Cl$. Ber. Cl 33.33. Gef. Cl 33.29.

Arbeitet man mit Bromphosphor, so empfiehlt sich die Anwendung des luftverdünnten Raumes: das zu einer blutroten Flüssigkeit schnell zusammenschmelzende Gemenge von Amyl-benzamid und PBr_5. destilliert, nur etwa den 10. Teil des Kolbeninhalts als harzige Masse zurücklassend, unter 20 mm bis gegen 100° als nur schwach gelblich gefärbte, schwere Flüssigkeit über, welche nach Zerstörung des Phosphoroxybromids durch Eiswasser und des Benzonitrils durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure sich ohne Rückstand mit Wasserdampf verflüchtigt. Das farblose Destillat siedet bis auf einen ganz geringen Rückstand bei 129—130° (750 mm) und zeigt auch genau die Zusammensetzung des *n*-**Amylbromids**.

0.1956 g Sbst.: 0.2840 g CO_2, 0.1229 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 0.2000 g AgBr.

$C_5H_{11}Br$. Ber. C 39.73, H 7.29, Br 52.98.
Gef. » 39.60, » 7.04, » 53.19.

Aus 44 g Amyl-benzamid konnten wir gleich beim ersten Versuch 20 g *n*-Amylbromid erhalten, was 60 % der Theorie entspricht.

Die Ausbeute wird sich sicher dadurch noch verbessern lassen, daß man für eine gute Kühlung der Vorlage bei der Destillation mit Bromphosphor sorgt: wir hatten zwar zwischen Destillationsapparat und Pumpe ein mit Eis gekühltes Gefäß eingeschaltet, konnten aber trotzdem gegen Ende der Destillation beobachten, wie das leicht flüchtige Bromid sich daraus zum Teil verflüchtigte. Durch Einschalten mehrerer Gefäße wird sich unzweifelhaft die Ausbeute an Amylbromid auf dieselbe Höhe (85—90 %), wie sie früher in analogen Fällen beobachtet wurde [1]) bringen lassen, so daß die Bereitung größerer Mengen dieses Bromids keine Schwierigkeiten bieten dürfte.

Wenn auch nach den zahlreichen, von dem einen von uns bis jetzt gemachten Beobachtungen die Destillation eines Amids mit Halogenphosphor ohne Isomerisierung der Kohlenstoffkette verläuft, so hielten wir es doch für zweckmäßig, die **normale Struktur**

[1]) Vergl. z. B. diese Berichte **39**, 2018 [1906].

unseres Amylbromids einwandsfrei festzulegen. Zu diesem Zweck ersetzten wir in ihm durch mehrstündiges Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Cyankalium in wäßrig-alkoholischer Lösung das Brom durch Cyan: die in quantitativer Menge gebildete Cyanverbindung zeigte bei einem Vergleich denselben Siedepunkt (163° unter 757 mm) wie das Nitril der normalen Capronsäure, $C_5H_{11}.CN$, welches der eine von uns vor einem Jahr beschrieben hat[1]), und sie lieferte ferner bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Hexylamin, dessen Chlorhydrat (zerfließliche Blättchen vom Schmp. 219°) sich ganz identisch erwies mit dem Salz der Base, die man nach Frentzel[2]) aus dem Amid der Heptylsäure, $CH_3.(CH_2)_5.CO.NH_2$, mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion gewinnen kann. Das Platinsalz des auf beiden Wegen gewonnenen *n*-Hexylamins fällt in gelben Blättchen aus und schmilzt bei 236—238° unter Zersetzung.

556. M. M. Richter: Über Oxonium-hydrosulfide des *p*-Benzochinons.

(Eingegangen am 6. Dezember 1910.)

Gelegentlich einer Arbeit über Schwefelfarbstoffe wurde auch die Einwirkung von rohem Hydropersulfid auf *p*-Benzochinon näher untersucht.

Es zeigte sich, daß diese beiden Verbindungen in trocknen Lösungsmitteln, am besten in Schwefelkohlenstoff gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur einen außerordentlich voluminösen und prächtig blau gefärbten Körper liefern, welcher recht labil ist und unter gewissen Bedingungen sich oft spontan in eine schwach gelblich gefärbte Verbindung umlagert. Als Resultat zahlreicher Versuche wurde schließlich festgestellt, daß bei dieser Reaktion jedwede Feuchtigkeit auszuschließen ist, und daß bei einem Überschuß von Benzochinon die blaue Verbindung, und bei einem Überschuß von Hydropersulfid die gelblich gefärbte Verbindung erhalten wird.

---

[1]) Diese Berichte **42**, 4549 [1909]. — Hr. Komppa hat mich bald darauf in freundlicher Weise aufmerksam gemacht, daß schon Wahlforss das *n*-Capronitril genau untersucht hat (diese Berichte **23**, R. 404 [1890] und **25**, R. 637 [1892]). Ich hatte die Wahlforsssche Untersuchung übersehen, weil ich im Beilstein nichts darüber hatte finden können. B.

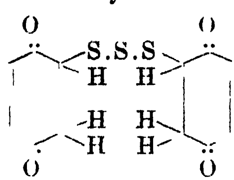
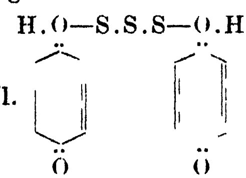
[2]) Diese Berichte **16**, 743 [1883].

Der in trocknem Zustande amorphe, schon indigoblaue Körper besitzt die Formel $C_{12}H_{10}O_4S_3$ und ist eine **Molekularverbindung** von 1 Mol. **Hydrotrisulfid** und 2 Mol. **Chinon**:

$$C_{12}H_{10}O_4S_3 = 2\,C_6H_4O_2 + H_2S_3.$$

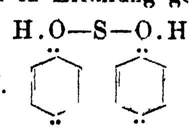
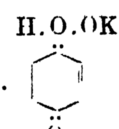
Die im experimentellen Teil näher angegebenen labilen Eigenschaften des Körpers, nämlich starke Dissoziation auch in trocknen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur, Spaltung beim Sublimieren in seine Bestandteile bezw. Reduktionsprodukte Chinon, Chinhydron und Hydrochinon und Schwefel, machen eine Anlagerung des Hydrotrisulfids an Kohlenstoff (Formel I) durchaus unwahrscheinlich — eine solche Verbindung müßte auch ungefärbt sein — und weisen vielmehr zwingend darauf hin, hier Sauerstoffbindung anzunehmen, die Verbindung also als ein Oxoniumsalz anzusprechen (Formel II).

Es liegt demnach hier eine Salzbildung des stark basischen vierwertigen Sauerstoffs mit dem schwach sauren Hydrotrisulfid vor, und es ist der blaue Körper als Repräsentant einer neuen schwefelhaltigen **Oxoniumsalzgruppe** anzusehen und ihm der Name **Bis-benzochinon-*oxonium*-hydrotrisulfid** zu geben.

I.  II. 

Die Formel II befindet sich in befriedigender Übereinstimmung mit den Eigenschaften dieser Verbindung. Die Haftenergie zwischen Sauerstoff und Schwefel kann mit Rücksicht auf den vierwertigen Zustand des Sauerstoffs nur eine geringe sein, und es erklärt sich hieraus der leichte Zerfall in der Wärme und auch schon bei gewöhnlicher Temperatur selbst in trocknen Lösungsmitteln. Sie trägt ferner der starken Farbvertiefung der neu entstandenen Verbindung Rechnung, denn der chinoide Teil des Ausgangsmaterials, des Chinons, ist intakt geblieben. Ob auch das vierwertige Sauerstoffatom an der Farbvertiefung beteiligt ist, möge dahingestellt bleiben.

Der Wunsch, auch die entsprechenden Hydromonosulfide, nämlich das Bis-benzochinon-*oxonium*-hydrosulfid (III) und das **Benzochinon-*oxonium*-hydrosulfid** (IV) zu gewinnen, ist nur bezüglich des letzteren in Erfüllung gegangen.

III.  IV.  V. 

Die Versuche, das Hydromonosulfid der Formel III mittels Schwefelwasserstoff herzustellen, ergaben eine Verbindung $C_{36}H_{32}O_{12}S$, welche sich als eine Molekularverbindung von 3 Mol. Chinhydron und 1 Mol. Schwefelwasserstoff erwies:

$$C_{36}H_{32}O_{12}S = 3(C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2) + H_2S.$$

Die Verbindung (Formel IV) konnte leicht aus Benzochinon und Kaliumsulfhydrat, gelöst in absolutem Alkohol, im trocknen Wasserstoffstrom als tiefgrüner Niederschlag erhalten werden. Diese Verbindung ist noch labiler als die blaue Verbindung (Formel II) und lagert sich bei Gegenwart der geringsten Spuren von Feuchtigkeit in einen mißfarbig braunen Körper um.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung $C_6H_3O_2K + H_2O$ ist von Astre[1]) aus Chinon in Äther und alkoholischem Kali in einer Wasserstoffatmosphäre als blauer, krystallinischer Körper erhalten worden. Es kommt ihm eine analoge Konstitution, nämlich Formel V, zu.

Auch vom Hydrotrisulfid sind schon Molekularverbindungen mit Strychnin durch Hofmann[2]) und mit Brucin durch Schmidt[3]) bekannt geworden. Daß in diesen Verbindungen eine Schwefel-Stickstoff-Bindung vorliegt, schließe ich daraus, daß nach meinen Versuchen auch die sauerstofffreie Auraminbase, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Hydropersulfid eine feurig ziegelrote Verbindung gibt.

Als besonders zu erwähnen wäre noch die Tatsache, daß Hydropersulfid mit substituierten Chinonen sich nicht mehr verbindet. Gepruft wurden hierauf: Toluchinon, *p*-Xylochinon, Chlor-, Dichlor-, Trichlor- und Tetrachlor-chinon. Der Eintritt von Substituenten, besonders von stark negativen Gruppen, in das Chinon-Molekül schwächt ersichtlich die basische Funktion des Sauerstoffs und vereitelt so die Salzbildung.

Ähnliche Beobachtungen sind in der Chinhydron-Klasse gemacht und sicher festgestellt worden.

Bis-benzochinon-*oxonium*-hydrotrisulfid (Formel II).

Die Lösung von 3 g Benzochinon in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit einer Lösung von 2 g nicht gereinigtem, wasserfreiem Hydropersulfid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Sämtliche Materialien müssen wasserfrei sein. Der sehr voluminöse und amorphe, blaue Niederschlag wird mit 300 ccm Schwefelkohlenstoff auf der Nutsche gewaschen, dergestalt, daß der Niederschlag immer mit Flüssigkeit

---

[1]) Compt. rend. **121**, 326.

[2]) Diese Berichte **1**, 81 [1868]; **10**, 1087 [1877].

[3]) Ann. d. Chem. **180**, 288.

bedeckt ist, kurz und schnell abgesaugt, und in einem mit Weichparaffin beschickten Exsiccator innerhalb 24 Stunden von Schwefelkohlenstoff befreit. Mit im Vakuum gereinigtem Hydropersulfid konnte die Verbindung nicht erhalten werden.

Ausbeute etwa 2 g.

$C_{12}H_{10}O_4S_3$. Ber. C 45.8, H 3.2, S 30.5.
Gef. » 45.7, » 3.3, » 30.9.

Das Oxoniumsalz ist ein amorpher, bei 115° unter Zersetzung schmelzender, schön indigoblauer Körper, welcher in trockner Luft gut beständig ist. Unter dem Einfluß der Atmosphäre und Feuchtigkeit überzieht er sich bald mit den charakteristischen Chinhydron-Krystallen. In unreinem Zustande besitzt er eine violette Farbe und stark elektrische Eigenschaften (freier Schwefel).

Er ist in allen Lösungsmitteln mit orange Farbe mehr oder weniger in geringen Mengen unter Zersetzung löslich. Verdünnte Alkalien zersetzen ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur, verdünnte Säuren erst beim Erwärmen. Beim vorsichtigen Sublimieren im Ölbade erscheinen im oberen Teil des Reagenzglases Chinon, im unteren Teil Chinhydron und Hydrochinon, der Schmelzfluß besteht aus Schwefel.

Benzochinon-*oxonium*-hydrosulfid (Formel IV).

Das Kaliumsalz dieser Verbindung entsteht beim Versetzen einer Lösung von Chinon in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat in absolutem Alkohol als grüner Niederschlag.

Die ganze Operation der Herstellung, des Auswaschens mit Alkohol und Trocknens muß unter Ausschluß von Feuchtigkeit im trocknen Wasserstoffstrom erfolgen.

$C_6H_5O_2SK$. Ber. S 17.8, K 21.8.
Gef. » 18.3, » 21.4.

Das Kaliumsalz bildet im trocknen Zustand ein dunkles, grünschwarzes Pulver, welches gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich ist.

Tris-chinhydron-*oxonium*-hydrosulfid.

In eine Lösung von 1.5 g Chinon in 10 ccm 100-proz. Ameisensäure wird trockner Schwefelwasserstoff eingeleitet. Sobald sich in der dunkelbraun gewordenen Flüssigkeit krystallinische Ausscheidungen bemerkbar machen, wird das Einleiten unterbrochen und die Flüssigkeit samt Niederschlag im Vakuum über Ätzkalk von der Ameisensäure befreit und das überschüssige Chinon durch Waschen

mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung:

$$C_{36}H_{32}O_{12}S = 3(C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2) + H_2S.$$

$C_{36}H_{32}O_{12}S$. Ber. C 62.8, H 4.7, S 4.7.
Gef. » 63.2, » 4.7, » 5.1.

Die mikrokrystallinische Verbindung bildet ein bei etwa 140° unter Zersetzung schmelzendes, fast schwarzes Pulver, welches sich in konzentrierter Ameisensäure wie Essigsäure und Aceton reichlich ohne Zersetzung, in geringem Maße in Alkohol, Benzol und Äther unter Zersetzung löst. Beim Sublimieren werden Chinhydron bezw. seine Zersetzungsprodukte Chinon und Hydrochinon sowie Schwefel erhalten.

Die gleiche, in dünnen Schichten schön blau scheinende Verbindung wird anscheinend auch erhalten beim Überleiten von trocknem Schwefelwasserstoff über schmelzendes Chinon.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Dezember 1910.

557. M. M. Richter: Die Konstitution der chinhydronartigen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Dezember 1910.)

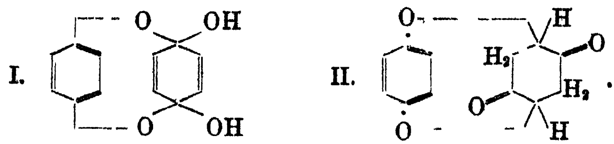
In der dieser Arbeit voraufgehenden Abhandlung »Über Oxoniumhydrosulfide des *p*-Benzochinons« habe ich den Nachweis geführt, daß diese Verbindungen als Oxoniumsalze anzusprechen sind.

Die Merkmale dieser Verbindungen:

1. einfache Addition der Komponenten bei der Bildung,
2. leichte Spaltbarkeit in Lösungen und beim Sublimieren,
3. starke Farbvertiefung gegenüber den Ausgangsmaterialien

stimmen nun eigenartigerweise mit denen der Chinhydron-Klasse überein, und zwar so vollständig, daß die Versuchung nahe liegt. auch die Chinhydrone, Phenochinone, das Alloxantin und auch die in jüngster Zeit herausgekommenen chinhydronartigen Derivate des *p*-Phenylendiamins und des *p*-Benzochinondiimins als Oxoniumverbindungen zu deuten; mit anderen Worten also, die bekannten Dissoziations- und Farbeigenschaften der Chinhydrone auf vierwertigen Sauerstoff und fünfwertigen Stickstoff zurückzuführen und nicht Sauerstoff-Kohlenstoff- und Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen wie bislang, sondern Sauerstoff-Sauerstoff- und Sauerstoff-Stickstoff-Bindungen anzunehmen.

Von den für das Chinhydron aufgestellten Konstitutionsbildern kommen nur die beiden von Jackson und Oenslager[1]) (I) und Posner[2]) in Betracht:



Beide Bilder leiden, wie dies schon früher und mehrfach von anderen Fachgenossen betont worden ist, an dem Mangel, der Dissoziierbarkeit und der Farbvertiefung nicht Rechnung zu tragen. Willstätter[3]) kommt deshalb zu dem Schluß, daß nichts anderes übrig bleibt, als die Addition der Komponenten in den Chinhydronen und ähnlichen Verbindungen mit Partialvalenzen zu erklären, welcher Auffassung Urban[4]) schon im Jahre 1907 Ausdruck gegeben hat. Gegen diese Ansicht wendet sich Schlenk[5]) in dem Sinne, daß die chinhydronartigen Verbindungen molekulare Anlagerungsprodukte sind, für die man vorläufig mit Valenzstrichen ein Strukturbild nicht zu geben vermag. Auf den gleichen ablehnenden Standpunkt stellt sich Michael[6]).

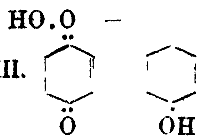
Inzwischen sind nun weitere Tatsachen bekannt geworden, die geeignet sind, einen in der Chinhydron-Literatur bislang wie ein Axiom geltenden Satz zu stürzen.

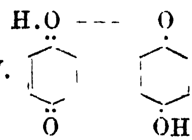
Es wurde bis vor kurzem unbestritten angenommen, daß sich das Benzochinon immer nur mit einem Molekül eines zweiwertigen Phenols bezw. stets mit zwei Molekülen eines einwertigen Phenols zusammenschließt. Diese Ansicht ist nun nach Arbeiten von Siegmund[7]) und Meyer[8]) dahin abzuändern, daß das Benzochinon sich nicht nur mit einem, sondern auch mit zwei Molekülen eines ein- oder zweiwertigen Phenols zu verbinden vermag. Siegmund stellte eine Additionsverbindung aus 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Brenzcatechin und Meyer z. B. solche aus 1 Mol. Chinon und 1 wie auch 2 Mol. α-Naphthol bezw. p-Chlorphenol oder p-Bromphenol dar. Ich habe ferner ein gemischtes Chinhydron aus 1 Mol. Chinon, 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Brenzcatechin erhalten

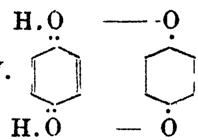
[1]) Diese Berichte **28**, 1614 [1895]. [2]) Ann. d. Chem. **336**, 85.
[3]) Diese Berichte **41**, 1463 [1908]. [4]) Monatsh. f. Chem. **28**, 299.
[5]) Ann. d. Chem. **368**, 287. [6]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **79**, 418.
[7]) Monatsh. f. Chem. **29**, 1088. [8]) Diese Berichte **42**, 1149 [1909].

können. In dem von Schlenk[1]) aufgefundenen, schön krystallisierenden Chinhydron, bestehend aus 2 Mol. *p*-Phenylendiamin und 5 Mol. Chinon, welches übrigens nur in absolut wasser- und alkoholfreiem Äther entsteht, liegt sodann noch eine recht komplizierte, chinhydronartige Verbindung vor, für deren Erklärung die Partialvalenz- wie auch die Nebenvalenz-Hypothese nicht ausreichen dürfte.

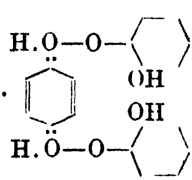
Das wahre Chinhydron, $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ als Oxoniumverbindung betrachtet, kann nun in dreifacher Weise formuliert werden, Formel III—V:

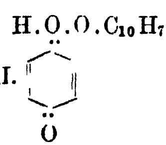
III. 

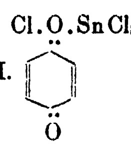
IV. 

V. 

Formel III ist auszuscheiden, weil die Abtrennung der Hydroxylgruppe vom Kohlenstoff bei einer so einfachen Reaktion gewaltsam erscheint. Die weitere Frage, ob das Chinon nur mit einem Sauerstoffatom oder mit seinen beiden Sauerstoffatomen mit dem Hydrochinon verknüpft ist, erledigt sich zugunsten der Formel IV. Hierfür sprechen die Tatsachen, daß Chinon sich auch mit 2 Mol. Brenzcatechin (Formel VI) und mit nur 1 Mol. *p*-Chlorphenol bezw. nur 1 Mol. α-Naphthol (Formel VII) verbinden kann. Auch die Verbindung von Fluorenon mit *p*-Phenylendiamin[2]) im Verhältnis von 1 : 1 und nicht 2 : 1 und die Verbindung von 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Zinnchlorid[3]) (Formel VIII) kann hierfür als Beweis herangezogen werden:

VI. 

VII. 

VIII. 

Schließlich wäre noch darauf hinzuweisen, daß die starke Farbvertiefung nicht nur auf den chinoiden Teil als Chromophor, sondern auch auf die Anwesenheit von Hydroxyl- und Amidogruppen, also auxochrome Gruppen zurückzuführen ist.

Ob auch das vierwertige Sauerstoffatom an der Farbbildung beteiligt ist, möge dahingestellt bleiben. Sollte dies aber zutreffen, so könnte diese Eigenschaft nur auf benachbarte Kohlenstoffdoppelbin-

---

[1]) Ann. d. Chem. **368**, 283. [2]) Ann. d. Chem. **368**, 286.

[3]) Diese Berichte **41**, 2572 [1988].

dungen zurückzuführen sein, in gleicher Weise, wie ja bekanntlich die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs durch in der Nähe befindliche Kohlenstoffdoppelbindungen erheblich verstärkt werden.

Ma hätte also nur dann die Gruppen

O:C—C=C—C:O und HN:C—C=C—C:NH

als chromophore anzusprechen, wenn mindestens ein Sauerstoffatom vierwertig, bezw. ein Stickstoffatom fünfwertig funktioniert:

:O:C—C=C—C:O: und H>:N:C—C=C—C:N<H:

Daß etwa vorhandene auxochrome Hydroxyl- und Amidogruppen eine weitere Farbverstärkung bedingen, ist nach allem hierüber Bekannten selbstverständlich.

Chinhydron — eine Oxoniumverbindung.

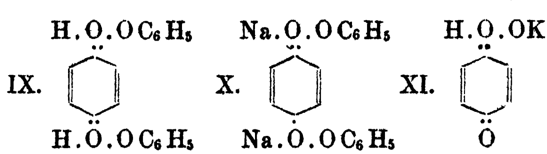
Zu den schon angeführten drei Forderungen, welche das Konstitutionsbild des Chinhydrons bezw. Phenochinons erfüllen muß, nämlich 1. einfache Bildungsweise, 2. tiefe Färbung und 3. leichte Spaltbarkeit treten nun noch hinzu:

4. die Zusammensetzung aus einem chinoiden und benzoiden Teil,

5. die Fähigkeit (des Phenochinons), Salze zu bilden.

Die Frage, ob diese Bedingungen auch in der Oxonium-Strukturformel zum Ausdruck kommen, muß bejaht werden. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß der chinoide Typus unversehrt erhalten ist, da an dem Chinon-Skelett nichts geändert ist und damit die Forderungen nach einem chinoiden und einem benzoiden Teil und der Farbe erfüllt sind.

Die leichte Spaltbarkeit ist ohne weiteres verständlich, da derartige Gebilde mit vierwertigem Sauerstoff doch recht labile sein müssen, woraus sich der leichte Zerfall bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren bezw. in der Wärme erklärt. Das Phenochinon erhält die Formel IX, und das Natriumsalz des Phenochinons die Formel X,



und die von Astre[1]) aus Chinon und Kaliumhydroxyd erhaltene Verbindung $C_6H_3O_2K + H_2O$ die Form XI. Eine weitere, schon oft zitierte Tatsache spricht nun noch in besonders hohem Maße zugunsten

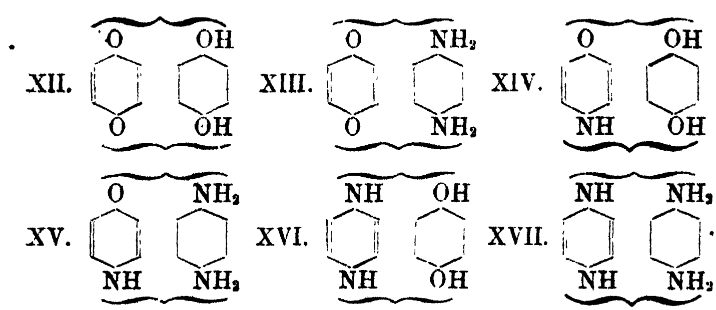
[1]) Compt. rend. **121**, 326.

der Oxoniumform. Es ist die zweifellos festgelegte Beobachtung, daß die Chinhydronbildung bei Einführung von negativen Gruppen erschwert und verlangsamt, und schließlich verhindert wird. Während Chlor- und Dichlor-chinon noch Chinhydrone geben, ist die Bildung beim Trichlor-chinon nur unter ganz bestimmten Bedingungen noch möglich, und versagt beim Tetrachlor-chinon vollständig. Auch Meyer[1]) berichtet, daß ihm die Anlagerung von $SnCl_4$ an Tetrachlor-chinon nicht mehr gelungen sei. Noch weitaus empfindlicher verhalten sich die Oxoniumhydrosulfide, von denen schon selbst das Monochlorderivat nicht mehr herzustellen ist.

Die Oxoniumform gibt über diese Verhältnisse folgende befriedigende Erklärung:

»Der Eintritt von Substituenten, besonders von stark negativen Gruppen in das Chinonmolekül schwächt ersichtlich die basische Funktion des Sauerstoffs und vereitelt so die Salz- und damit auch die Chinhydronbildung.«

Es sind nun in den letzten Jahren eine Anzahl Verbindungen, z. B. aus *p*-Phenylendiamin, Benzidin, *p*-Benzochinon-dichlordiimin, gefunden worden, welche zweifellos chinhydronartigen Charakter besitzen, und für welche nachstehende Haupttypen zugrunde gelegt werden können:



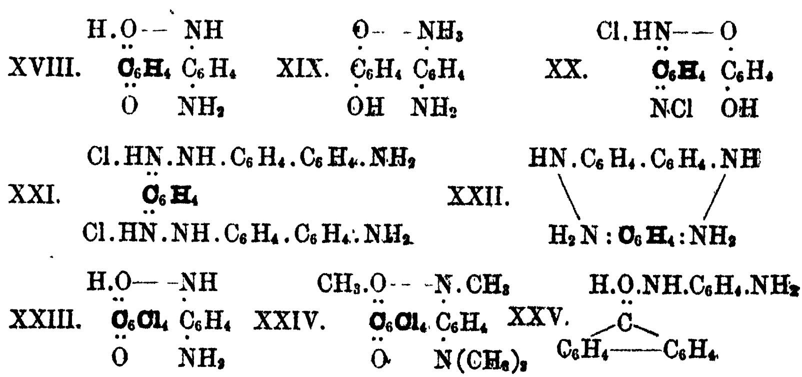
Für die aus diesen Typen hervorgehenden Verbindungen ist je nach der Herstellungsweise die Oxoniumform oder die fünfwertige Stickstofform zu wählen.

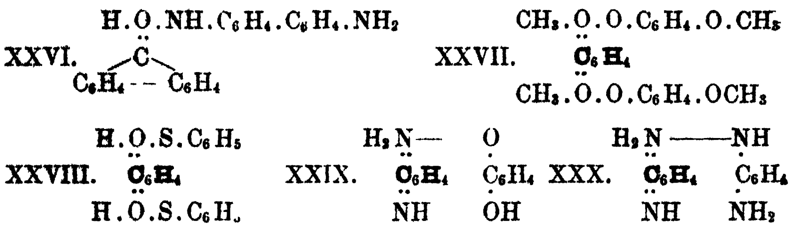
In der nachstehenden Tabelle gebe ich einige der bekannteren Verbindungen; die in Klammern befindlichen Zahlen geben das Mischungsverhältnis an.

[1]) Diese Berichte 41, 2570 [1908].

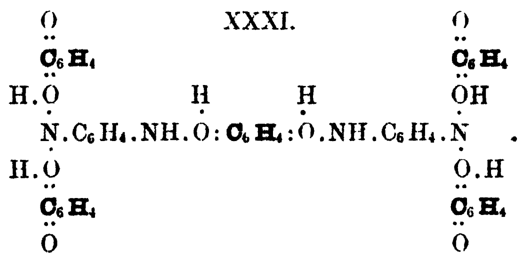
1. Benzochinon + *p*-Phenylendiamin (1:1) . . . . Formel XVIII
   (Ztschr. f. angew. Chem. 1895, 424)
2. Hydrochinon + *p*-Phenylendiamin (1:1) . . . . » XIX
   (Ztschr. f. angew. Chem. 1895, 424)
3. Benzochinon-dichlordiimin + Hydrochinon (1:1) . » XX
   (Diese Berichte 43, 799 [1909])
4. Benzochinon-dichlordiimidin + Benzidin (1:2) . . » XXI
   (Diese Berichte 43, 799 [1909])
5. Benzochinon-diimidin + Benzidin (1:1) . . . . » XXII
   (Ann. d. Chem. 368, 279)
6. Chloranil + *p*-Phenylendiamin (1:1). . . . . . » XXIII
   (Ann. d. Chem. 368, 282)
7. Chloranil + Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (1:1) . » XXIV
   (Ann. d. Chem. 368, 282)
8. Fluorenon + *p*-Phenylendiamin (1:1) . . . . . » XXV
   (Ann. d. Chem. 368, 286)
9. Fluorenon + Benzidin (1:1) . . . . » XXVI
   (Ann. d. Chem. 368, 286)
10. Benzochinon + Hydrochinon-dimethyläther (1:2) . » XXVII
    (Ann. d. Chem. 368, 278)
11. Benzochinon + Thiophenol (1:2) . . . . » XXVIII
    (Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 482)
12. Benzochinon-diimin + Hydrochinon (hypothetisch) . » XXIX
13. Benzochinon-diimin + *p*-Phenylendiamin (hypothetisch) » XXX

Der Raumersparnis halber sind in den folgenden Formeln die Kerne nicht mehr ausführlich wiedergegeben; die chinoiden Kerne sind durch Fettdruck (**C_6H_4**) von den nichtchinoiden (C_6H_4) unterschieden:





Die Reaktion zwischen Benzochinon und *p*-Phenylendiamin ist von Erdmann[1]) und von Schlenk[2]) studiert worden. Erdmann erhielt in wäßrig-alkoholischer Lösung eine Molekularverbindung (1 : 1), und Schlenk in ätherischer Lösung eine in schönen blauen Krystallen anschießende Verbindung von 5 Mol. Chinon und 2 Mol. *p*-Phenylendiamin. Letztere Verbindung entsteht nach meinen Erfahrungen jedoch nur in absolut wasser- und alkoholfreiem Äther. Bei der Versuchsanordnung von Erdmann muß man wohl zweifellos annehmen, daß das Chinon hierbei in Hydrochinon und das *p*-Phenylendiamin in Phenylendiimin übergeht, also hier Formel XXIX und nicht etwa Formel XVIII vorliegt. Bei der Anordnung nach Schlenk muß jedoch eine wahre Oxoniumverbindung entstehen, welche in folgender Weise (XXXI) formuliert werden kann:



Die von Schlenk beobachtete außerordentlich leicht vor sich gehende Dissoziation in Chinon und Phenylendiamin (schon im Exsiccator) erklärt sich aus der Häufung der labilen vierwertigen Sauerstoffatome.

Im Anschluß hieran muß auch dem Alloxantin die Oxoniumform zuerteilt werden. Hierüber, sowie über einige chinhydronartige Derivate des Alloxans, soll später berichtet werden.

Die Funktion des vierwertigen Sauertoffs.

Es ist eine vielfältig bestätigte Tatsache, daß bei Reaktionen mit *p*-Benzochinon zunächst farbige Verbindungen auftreten, welche sich

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie **1895**, 424. [2]) Ann. d. Chem. **368**, 283.

oft schon bei Zutritt von geringen Feuchtigkeitsspuren in weniger gefärbte bezw. farblose Verbindungen (Hydrochinonderivate) umlagern. Diese intermediär auftretenden gefärbten Produkte sind Oxoniumverbindungen. Man hat demnach anzunehmen, daß zwischen den zweiwertigen Sauerstoff enthaltenden Ausgangs- und Endverbindungen noch ein labiles, vierwertigen Sauerstoff enthaltendes Zwischenglied auftritt. Diese Ansicht fuhrt aber, da sie auch auf anderen Gebieten Geltung hat, ganz allgemein zu dem Satz:

> »Das einfache Sauerstoffatom funktioniert in seinen Reaktionen in der organischen Chemie vierwertig.«

Man muß somit annehmen, daß der Sauerstoff nur dadurch befähigt wird, mit anderen Elementen zu reagieren, daß ihm die Eigenschaft zukommt, in den vier- bezw. mehrwertigen Zustand uberzugehen. Käme ihm diese Eigenschaft nicht zu, so würde er sich wie ein träges Element, beispielsweise wie das Argon, verhalten.

Als Beispiel ziehe ich die Bildung des Dianilido-chinons heran, wobei als intermediäres Produkt eine tiefrote Verbindung entsteht. Die Existenz dieser Oxoniumverbindung läßt sich derart beweisen, daß man 5 g fein gepulvertes Chinon in 20 g Anilin bei Tagestemperatur löst (Chinon löst sich endothermisch mit einem Temperaturabfall von 8°, Anfangstemperatur 16°, Endtemperatur 8°, leicht und in großer Menge in Anilin) und die erhaltene braunrote Lösung mit viel Benzol verdunnt. Es scheidet sich hierbei kein Dianilido-chinon aus, was der Fall sein mußte, wenn sich diese in Benzol unlosliche Verbindung gebildet hätte. Dies fuhrt zu der Annahme, daß zunächst intermediär ein aus 2 Mol. Anilin und 3 Mol. Chinon bestehendes Polymolekul vorhanden ist (Formel XXXII):

$$\text{XXXII.}\quad \begin{array}{ccccc} H.O & N & O.H & & O \\ : & \cdot & : & & : \\ C_6H_4 & C_6H_5 & C_6H_4 & C_6H_3 & C_6H_4 \\ : & & : & \cdot & : \\ O & & H.O & N & O.H \end{array}$$

und dieses später unter Einfluß von Wasser und Wärme in 2 Mol. Hydrochinon und 1 Mol. Dianilidochinon sich umlagert.

Ich gebe zum Schluß noch einige Reaktionsgleichungen, welche auch auf anderen Gebieten die Funktion des vierwertigen Sauerstoffs zum Ausdruck bringen sollen, Formelreihe XXXIII den Übergang eines Ketons in das Carbinol, XXXIV die Oxydation eines Aldehyds zur Säure, XXXV die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Amido-Gruppe, fur welche nunmehr 6 Phasen anzunehmen sind.

XXXIII. $(CH_3)_2C{:}O \rightarrow (CH_3)_2C{:}O{<}{\substack{H\\H}} \rightarrow (CH_3)_2C{<}{\substack{OH\\H}}.$

XXXIV. $CH_3.C{<}{\substack{O\\H}} \rightarrow CH_3.C{<}{\substack{O:O\\H}} \rightarrow CH_3.C{<}{\substack{O\\OH}}.$

XXXV. $.N{<}{\substack{O\\O}} \rightarrow .N{<}{\substack{O{<}{\substack{H\\H}}\\O}} \rightarrow .N{\substack{OH\\H\\O}} \rightarrow .N{:}O \rightarrow$

$.N{:}O{<}{\substack{H\\H}} \rightarrow .N{<}{\substack{OH\\H}} \rightarrow .N{\substack{OH\\H\\H\\H}} \rightarrow .N{<}{\substack{H\\H}}.$

Die Eigenschaft des Sauerstoffs, in seinen Reaktionen vierwertig zu fungieren, gestattet somit, die feinsten Maschen einer Reaktionsgleichung zu erkennen.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Dezember 1910.

558. Edmund O. von Lippmann: Ein Vorkommen von *d*-Galaktose.

(Eingegangen am 12. Dezember 1910.)

Als vor längeren Jahren, nach einem ungewöhnlich und anhaltend warmen Herbst, bei völliger Trockenheit plötzlich ein starker einmaliger Nachtfrost einsetzte, zeigte eine mit Früchten reich behangene Efeuwand eine eigentümliche Erscheinung: die Beeren der vordersten, der Kälte am meisten ausgesetzten Reihe, waren zum großen Teile mit einem weißen, glänzenden, rauhreifartigen Überzuge versehen, der völlig jenen krystallinischen Efflorescenzen glich, die sich nicht selten auf getrockneten Südfrüchten u. dergl. bemerkbar machen[1]). Die Masse ließ sich ohne wesentliche Schwierigkeiten abtrennen, schmeckte schwach, aber rein süß, und wurde zunächst für Glykose oder ein Glykose-Fructose-Gemisch gehalten, bis ein von Hrn. H. Siber angestellter vorläufiger Versuch die Entstehung von viel Schleimsäure bei der Oxydation zeigte; dieser Umstand wies auf Galaktose hin, und die Bemühungen blieben daher fortan darauf gerichtet, solche rein zu gewinnen.

Versuche zur Krystallisation aus heißem Wasser waren (vermutlich wegen Gegenwart von Resten gummiartiger Stoffe) erfolglos,

---

[1]) S. die Angaben von Tollens, Grimbert und Kulisch in meiner »Chemie der Zuckerarten« 1904, S. 886.

obwohl die Lösung, nach wiederholter Reinigung mit kleinen Mengen bester Blutkohle, nur einen schwach gelblichen Stich zeigte; beim Auskochen der vorsichtig zur Trockne gebrachten, fein zerteilten Substanz mit zur Lösung des Ganzen unzureichenden Mengen hochprozentigen Alkohols oder Methylalkohols wurde hingegen, allerdings unter erheblichem Materialverlust, eine Flüssigkeit erhalten, aus der sich die für Galaktose charakteristischen, sechseckigen, dünnen und zerbrechlichen Täfelchen des wasserfreien Zuckers ausschieden. Die Analyse ergab nach Hrn. H. Siber: C 39.85, H 6.75, O 53.40 (ber. für $C_6H_{12}O_6$: C 40, H 6.67, O 53.33); die Krystalle schmolzen, bei 100° völlig getrocknet, scharf bei 168°, die Drehung betrug für die 10-proz. Lösung in Wasser anfänglich $[\alpha]_D^{20} = +134.5^0$ und konstant $[\alpha]_D^{20} = +81.5^0$[1]), die Oxydation nach der Tollensschen Vorschrift lieferte 77 % sehr reine Schleimsäure vom Schmp. 222°, und das reine Osazon schmolz, rasch erhitzt, bei 194°; es lag also zweifellos Galaktose vor.

Über die Entstehung dieses Zuckers, der bisher in freiem Zustande nur selten und nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden konnte[2]), läßt sich Bestimmtes weder angeben noch mutmaßen, umsomehr, als es weder gelang, einen anderen Zucker als Begleiter aufzufinden, noch aus dem Inhalt der Beeren selbst merkliche Mengen Schleimsäure zu erhalten. Dem Einfluß der Kälte schreiben manche Autoren das plötzliche Auftreten größerer Mengen Raffinose in der Zuckerrübe zu, doch herrscht auch hierüber keine Gewißheit, und die Quelle der Galaktose, als der dritten in der Raffinose gegenwärtigen Monose, steht nicht fest; ein von Vernet aus Efeu isoliertes Glykosid enthält nach einer Angabe von Tollens Galaktose[3]), im Safte der oben erwähnten Früchte war es aber, allem Anschein nach, nicht vorhanden, anderenfalls hätte die Oxydation sicherlich auch mehr Schleimsäure geliefert.

[1]) Es sind dies genau die nämlichen Zahlen, die ich vor vielen Jahren beobachtete (diese Berichte **20**, 1004 [1887]).

[2]) »Chemie der Zuckerarten« 1904, S. 686.

[3]) Ebenda, S. 687.

559. A. Lottermoser und P. Maffia: Ein neuer Beweis für das Bestehen eines Adsorptionsgleichgewichtes in Hydrosolen.

(Eingegangen am 26. November 1910.)

A. Dumanski[1]) hatte darüber Versuche angestellt, wie sich im Grahamschen Eisenoxydsol verschiedene Elektrolyte, besonders NH_4Cl, zwischen Eisenoxyd und die dieses umgebende wäßrige Lösung verteilen. Leitfähigkeitsmessungen, aus denen er unter der Annahme, daß die Kolloidteilchen selbst keine Leitfähigkeit besitzen, die Konzentrationen gelöster Substanz berechnet hatte, hatten ihn zu dem Resultate geführt, daß das Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$, wo c_1 die Konzentration an NH_4Cl im Kolloid, c_2 die Konzentration in der wäßrigen Lösung bedeutet, keinen konstanten Wert für verschiedene Zusätze an NH_4Cl besitzt. Kürzlich hat nun Wo. Ostwald[2]) die Resultate Dumanskis daraufhin geprüft, ob diese Inkonstanz darauf beruht, daß hier eine Adsorption vorliegt, und hat in der Tat die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes $\frac{x}{m} = \beta . c^{\frac{1}{p}}$ nachweisen können. Er weist mit Recht auf die große Bedeutung dieses Befundes für die gesamte Theorie der Kolloide hin. Bereits vor ihm hatte aber H. Freundlich[3]) aus einigen wenigen analytischen Daten, die in Duclauxs[4]) Arbeiten über die Filtration des Eisenoxydsols durch Kollodium enthalten sind, das gleiche Resultat herausgerechnet.

Wir sind nun geradezu mit der Absicht an die Nachprüfung der Duclauxschen Filtrationsmethode herangetreten, um sie für den Fall, daß sie einwandsfrei befunden wurde, zu dem Versuche zu benutzen, die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes auch für Hydrosole, speziell das Grahamsche Ferrioxydsol, auf analytischem Wege zu erweisen. Denn da die Annahme, daß jedes Hydrosol ein heterogenes zweiphasiges Gebilde ist, durch optische Untersuchungen als hinreichend gestützt angesehen werden muß, so folgt daraus, daß, wenn der in der einen Phase gelöste Stoff in der anderen praktisch nicht löslich ist, so daß der einfache Henrysche Verteilungssatz keine Gültigkeit haben kann, das Adsorptionsgesetz den Tatsachen gerecht

---

[1]) Koll.-Ztschr. **1**, 281 [1006]; **2**. Suppl.-Heft 1, XVIII [1907].

[2]) Gedenkboek van Bemmelen S. 266—274.

[3]) Capillarchemie S. 322.

[4]) Compt. rend. **143**, 296 [1906].

werden muß. Der eine von uns[1]) hatte früher aus zwei Gründen Bedenken gegen die theoretische Ausdeutung der Duclauxschen Kollodiumfiltration erhoben. Einmal lag die Befürchtung nahe, daß die kolloide Membran unkontrollierbare Einwirkungen auf das zu filtrierende Hydrosol ausüben könnte, und zweitens mußte durch Duclauxs Bezeichnung Partikelchen oder Micellen Nägelis der Irrtum entstehen, als ob damit die Teilchen des Hydrosols gemeint seien. Indessen wird dieses zweite Bedenken sofort hinfällig, wenn man beachtet, daß Duclaux als »Micellen« die Teilchen des Hydrosols »samt dem ganzen Gefolge von Ionen und Molekülen, welche es fixiert oder um sich herum anzieht«[2]), verstanden wissen will. Das heißt aber eigentlich nichts anderes, als daß die Micellen ein Adsorptionskomplex sind, während die intermicellare Flüssigkeit die Lösung, die sich mit dem Adsorptionskomplex im Gleichgewichte befindet, sein würde. Es scheint fast, als habe Duclaux diese letztere Folgerung selbst nicht gezogen, wenigstens ist sie nirgends in seinen Arbeiten zu finden, sonst hätte er sicher geprüft, ob das Adsorptionsgesetz auf das Gleichgewicht zwischen Teilchen und Lösung anwendbar ist. Vielmehr ist er darauf ausgegangen, den osmotischen Druck und die Leitfähigkeit der Micellen durch ihre mit Hilfe der Kollodiummembran bewirkte Trennung von der intermicellaren Flüssigkeit zu ermitteln. Das erste der erhobenen Bedenken endlich wird dadurch beseitigt, daß Malfitano nachwies, daß Elektrolyte die Membran unverändert passieren, ein Befund, den auch Duclaux bestätigen konnte, und daß eine geringfügige Aufnahme des Kolloids durch die Membran kaum nennenswerte Verschiebungen des Gleichgewichts zur Folge haben wird. Dieser letzterwähnte Punkt erfährt durch Versuche Duclauxs selbst eine Stütze, welcher nachwies, daß das bei der Filtration eines Hydrosols durch eine Kollodiummembran erhaltene Filtrat in allen Stadien der Filtration dieselbe spez. Leitfähigkeit besitzt, obgleich die des Filterinhalts mit fortschreitender Filtration mehr und mehr anwächst, ja daß jene sogar unabhängig von der Filterdichte die gleiche bleibt[3]).

Was die Technik der Versuche betrifft, so sind wir ganz den Angaben Borrels[4]), Malfitanos[5]) und Duclauxs gefolgt und haben vor allen Dingen die Filtration nur unter Anwendung sehr

---

[1]) Lottermoser, Ztschr. f. physik. Chem. **60**, 451 [1907].
[2]) Koll.-Ztschr. **3**, 127 [1908].
[3]) Koll.-Ztschr. **3**, 128 [1908]. [4]) Soc. de Biologie **2**, 317 [1904].
[5]) Compt. rend. **139**, 1221 [1904].

geringen Überdrucks durchgeführt. Die hierbei gewonnenen Resultate sind kurz die folgenden[1]): Durch Auflösen frisch gefällten und in der Kälte durch Dekantieren gereinigten Eisenoxydgels in Eisenchloridlösung ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Grahamsches Eisenoxydhydrosol dargestellt, welches nur ganz schwache Opalescenz im auffallenden Lichte zeigte. Als dieses der Kollodiumfiltration unterworfen wurde, war zwar kein Unterschied der spez. Leitfähigkeit zwischen Filterinhalt und Filtrat zu erkennen, es trat aber deutlich zutage, daß der Gehalt des Filtrats an Cl und Fe in allen Stadien der Filtration konstant geblieben war; die erste Fraktion des Filtrats enthielt 0.0095 % Cl und 0.001 % Fe, die zweite 0.0096 % Cl und 0.001 % Fe, endlich die dritte 0.0092 % Cl und 0.001 % Fe, während der Gehalt des Kolloides vor der Filtration 0.0178 % Cl und 0.1562 % Fe, der des Filterinhalts nach der Filtration 0.639 % Fe betrug. Die Ursache der Übereinstimmung der spez. Leitfähigkeiten (ca. 73.10^{-5}) des Kolloids, des Filterinhalts und Filtrats ist sicher nur in der an und für sich zu hohen spez. Leitfähigkeit, also zu großen Ionenkonzentration des Kolloids zu suchen. Auch Duclaux hat erst bei geringeren Leitfähigkeiten Unterschiede bemerken können. Ein zweiter Versuch mit einem Fe-reicheren Hydrosol bestätigte diese Tatsache: während das Filtrat in 6 Fraktionen mit ganz minimalen Schwankungen durchschnittlich die spez. Leitfähigkeit $10.5.10^{-5}$ besaß, stieg dieselbe im Filterinhalt von $11.4.10^{-5}$ erst ganz langsam und kaum merklich, schließlich schnell bis auf $27.5.10^{-5}$ an.

Zum Zwecke der analytischen Prüfung, ob die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \beta . c^{\frac{1}{p}}$ auch für Hydrosole Gültigkeit besitzt, wurde folgender Weg eingeschlagen: Ein auf die oben beschriebene Weise gewonnenes Grahamsches Eisenoxydsol wurde zunächst durch Kollodium filtriert, also auf diese Weise von einem Teile seines Elektrolytgehalts befreit, dann wurde der Filterinhalt mit Wasser verdünnt, abermals der Filtration unterworfen und dieses Verfahren sehr oft wiederholt, bis ein genügend eisenreiches, aber chlorarmes Hydrosol resultierte. Dieses Verfahren hat ebenfalls schon Duclaux zur Reinigung von Hydrosolen vorgeschlagen. Das entstandene Hydrosol wurde als Stammlösung benutzt, von der durch systematische Verdünnung mit Wasser eine Reihe verdünnterer Hydrosole hergestellt wurde. Besteht nun zwischen den Eisenoxydteilchen des Hydrosols und der diese umgebenden Elektrolytlösung ein Adsorptionsgleich-

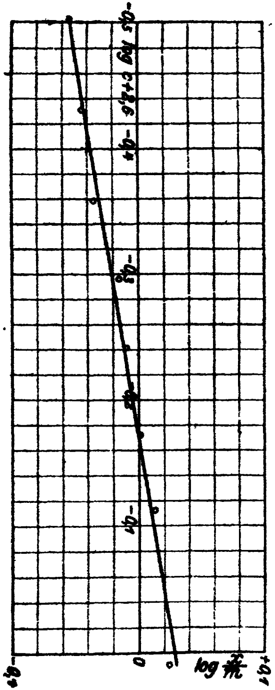
[1]) Eine ausführliche Veröffentlichung der Versuchsresultate soll später an anderer Stelle erfolgen.

gewicht, so wird dieses durch die Verdünnung mit Wasser verschoben; ist es ferner möglich, durch Kollodiumfiltration den Elektrolytanteil in der Lösung, welcher nicht adsorbiert ist, teilweise abzufiltrieren, so muß durch diese Versuchsanordnung die Adsorptionsisotherme hervortreten. Die Richtigkeit beider Annahmen ist durch das Experiment glänzend bestätigt worden. Dabei geschah die Auswertung der Versuche so, daß wir zunächst den Gehalt der verschiedenen Hydrosole an Fe und Cl ermittelten, dann die Filtration durchführten und im Filtrat abermals Eisen- und Chlorgehalt bestimmten. Im Filtrat war der Eisengehalt übrigens so gering, daß er nur colorimetrisch bestimmt werden konnte und deshalb vernachlässigt wurde. Wir stellten deshalb den Gesamteisengehalt des Hydrosols als Fe_2O_3 nach dem Vorgange van Bemmelens, der bekanntlich infolge seiner Ent- und Wiederwässerungsversuche am Gel alles kolloide Ferrieisen als wasserhaltiges Ferrioxyd, nicht als ein Hydroxyd ansieht, als adsorbierende Substanz (m in der Adsorptionsgleichung) in Rechnung. Dann ist der Chlorgehalt des Filtrats, ausgedruckt in Millimolen pro ccm, der Wert c. Zieht man diesen, bezogen auf gleiche Volumina, von dem Gesamtchlorgehalt des Hydrosols vor der Filtration ab, so erhält man den Wert x, der ebenfalls in Millimolen ausgedrückt wurde. Nunmehr sind sämtliche Werte zur Prüfung der Gültigkeit der Adsorptionsisotherme gegeben. Dieselbe wurde also nur für Cl' als adsorbierte Substanz durchgeführt. Das hat aber seine volle Berechtigung, da jeder in einer Lösung befindliche Stoff nach demselben Gesetze adsorbiert wird. Die Tabelle auf S. 3617 enthält die durch Analyse gefundenen Werte. Nach diesen berechneten wir sodann nach Freundlichs Vorgang mit Hilfe der logarithmierten Gleichung: $\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} \log c$ die Mittelwerte für die Konstanten $\frac{1}{p}$ und β, welche ihrerseits wiederum dazu dienten, für jedes c das zugehörige $\frac{x}{m}$ zu berechnen. Man erkennt, daß trotz der sehr erheblichen Schwierigkeiten der analytischen Bestimmungen eine sehr gute Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den berechneten erzielt werden konnte. Die beigegebene Kurve endlich stellt die eben angeführte logarithmische Gleichung dar und zeigt die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten.

Die auf gleiche Weise durchgeführte Untersuchung eines nach Graham durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung zu einer Ferrichloridlösung erhaltenen Ferrioxydhydrosols hat ganz analoge Resultate ergeben, doch soll ihre Veröffentlichung erst später erfolgen.

	100 ccm Hydrosol enthalten vor der Filtration		100 ccm Filtrat enthalten g Cl	Konzentration des Filtrats an Cl in Millimolen pro ccm	adsorbierte Menge Cl in Millimolen, bezogen auf 100 ccm Hydrosol	adsorbierte Menge Cl in Millimolen pro g Fe_2O_3			
	g Fe_2O_3 m	g Cl		c	x	$\frac{x}{m}$	log c	$\log \frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$ berechnet
1	1.2960	0.0577	0.0091	0.00257	1.371	1.06	— 2.5901	0.0243	1.07
2	0.8640	0.0385	0.0069	0.00194	0.891	1.03	— 2.7122	0.0135	1.02
3	0.6483	0.0289	0.0060	0.00169	0.646	0.996	— 2.7721	— 0.0017	1.00
4	0.5190	0.0231	0.0051	0.00144	0.508	0.978	— 2.8416	— 0.0096	0.974
5	0.4321	0.0193	0.0045	0.00127	0.417	0.966	— 2.8962	— 0.0150	0.954
6	0.3245	0.0145	0.0039	0.00110	0.299	0.921	— 2.9586	— 0.0356	0.932
7	0.2595	0.0116	0.0033	0.00093	0.234	0.902	— 3.0315	— 0.0447	0.907
8	0.2162	0.0096	0.0028	0.00079	0.191	0.887	— 3.1024	— 0.0521	0.883

$\frac{1}{p} = 0.163.$ $\beta = 2.83.$



Durch diese Versuche ist ein neuer Beweis für die Berechtigung der Heranziehung der Kollodiumfiltration zur Aufklärung der Geheimnisse des Hydrosolzustandes **gegen unsere früheren Bedenken** gegeben. Wir werden sie in diesem Sinne noch für die Untersuchung einer größeren Anzahl weiterer Hydrosole heranziehen.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Laboratorium der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiberg ausgeführt. Wir sind dem Direktor derselben, Hrn. Prof. Dr. Paeßler, für die freundliche Überlassung sämtlicher Hilfsmittel des Institutes zu ganz besonderem Danke verpflichtet.

Dresden, Labor. für Elektrochemie und physikal. Chemie der Kgl. Techn. Hochschule. — Freiberg i. S., Deutsche Versuchsanstalt für Lederindustrie.

Berichtigung.

Jhrg. **43**, Heft 17, S. 3463, 58 mm v. o. füge hinzu: »Diese Verbindung wurde kürzlich mit dem Schmp. 210° von Ullmann und Groß (diese Berichte, Jhrg. **43**, Heft 14, S. 2697) beschrieben«.

Generalversammlung vom 14. Dezember 1910.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Vizepräsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Generalversammlung um 8¼ Uhr, indem er zunächst die statistischen Zahlen über den Mitgliederbestand in der üblichen Form vorlegt:

	13. Dez. 1907	11. Dez. 1908	15. Dez. 1909	14. Dez. 1910
Ehrenmitglieder	10	14	13	15
Ordentliche Mitglieder.	3254	3241	3159	3125
Außerordentliche Mitglieder . . .	290	249	265	251
	3554	3504	3437	3391

»Wie in den letzten Jahren, so läßt auch im abgelaufenen Geschäftsjahr die Zahl der neu aufgenommenen Mitglieder zu wünschen übrig. Es seien daher alle Mitglieder hiermit zur Werbearbeit aufgefordert. Auch wird der Vorstand an die Direktionen der Hochschul-Laboratorien und größeren Fabriken eine Aufforderung richten, sich um die Zuführung jüngerer Kräfte zur Gesellschaft zu bemühen.«

»Die Totenliste des letzten Geschäftsjahres umfaßt, soweit uns Nachrichten zugegangen sind, die folgenden Namen«:

Abegg, Prof. Dr. R., Breslau;
Ahrens, Prof. Dr. F., Breslau;
Borchers, E., Goslar;
Bremer, Dr. G. J., Rotterdam;
Brown, Prof. Dr. J. C., Liverpool;
Brunner, Prof. Dr. H., Lausanne;
Cannizzaro, Prof. St., Rom;

Caro, Hofrat Dr. H., Mannheim;
Clemm, Exzellenz Reichsrat Dr. A. von, Haardt;
Councler, Prof. Dr. C., Hann.-Münden;
Erdmann, Prof. Dr. H., Charlottenburg;
Fahlberg, Dr. C., Nassau a. L.;
Fittig, Prof. Dr. R., Straßburg i. E.;
Forster, Prof. Dr. J., Straßburg i. E.;
Genth, Prof. F. A., Philadelphia;
Guttmann, O., London;
Hardt, E. Ritter von, Wien;
Jayne, Dr. H. W., Frankford, Philadelphia;
Kind, Dr. A., Turin;
Kohlrausch, Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. F., Marburg;
Kostanecki, Prof. St. von, Bern;
Kramer, Dr. R., Cöln;
Krell, Direktor G., Bruchhausen;
Landolt, Geh. Rat Prof. Dr. H., Berlin;
Marx, Dr. H., Griesheim;
Piccinini, Prof. Dr. G., Turin;
Rechnitz, Dr. H., Brünn;
Saytzeff, Prof. Dr. A., Kasan;
Schotten, Geh. Rat Prof. Dr. C., Berlin;
Siepermann, Dr. W., Freiburg i. B.;
Skraup, Hofrat Prof. Dr. Zd. H., Wien;
Torrey, Prof. Dr. H. A., Cambridge (Mass.);
Volhard, Prof. Dr. J., Halle a. S.

»In ihr finden wir viele Männer verzeichnet, die unserer Gesellschaft besonders nahe gestanden haben. Ich hebe unsere früheren Präsidenten und Vizepräsidenten Caro, Fittig, Landolt, Skraup und Volhard, unser langjähriges Vorstandsmitglied Schotten und unser Ehrenmitglied Cannizzaro hervor.«

»Zur Ehrung aller Verstorbenen bitte ich Sie, sich von Ihren Sitzen zu erheben.«

Über die Arbeiten der Redaktionen berichtet der Generalsekretär wie folgt:

»Unsere Vereinszeitschrift — die »Berichte« — ist von den Autoren im letzten Jahre erheblich weniger beansprucht worden, als in den Vorjahren. Dementsprechend ist sowohl die Anzahl der abgedruckten Abhandlungen, wie der Umfang der ausgegebenen Hefte stark gesunken:«

Der Umfang der bis zur jeweiligen Generalversammlung fertig gestellten Hefte der »Berichte« hat betragen[1]):

	in den Jahren	1907	1908	1909	1910
Redaktioneller Teil		4893	4341	4679	3503 Seiten

unter Aufnahme der folgenden Anzahl von Abhandlungen:

1907	1908	1909	1910
705	675	683	541

Der durchschnittliche Umfang einer Abhandlung betrug im Jahre:

1907	1908	1909	1910
6.9	6.4	6.8	6.5 Seiten.

In dem Zeitraum vom 16. Dezember 1909 bis zum 14. Dezember 1910 inkl. sind von den 615 bei der Redaktion eingelaufenen Abhandlungen der Publikationskommission.

86 Abhandlungen

übersandt worden.

32 Abhandlungen wurden zur Kürzung bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt. An 23 Abhandlungen wurde die verlangte Änderung ausgeführt, worauf die Aufnahme der betreffenden Abhandlungen in die »Berichte« erfolgte.

26 Abhandlungen wurden als ungeeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erachtet.

»So hat der Umfang der »Berichte« die Grenze nicht überschritten, welche durch die Mittel der Gesellschaft geboten ist — ein Umstand, der beim Vergleich des diesjährigen Kassenabschlusses mit dem vorjährigen deutlich zutage tritt.«

»Den Autoren möge im Anschluß an diese erfreuliche Feststellung ans Herz gelegt sein, daß sie ihrerseits für eine ebenso günstige Gestaltung des »Berichte«-Budgets auch in Zukunft bemüht bleiben. Abgesehen von dem immer wiederholten Wunsch nach knappster Fassung seien sie gebeten, in jedem Einzelfalle selbst zu prüfen, was für die Veröffentlichung in den »Berichten« paßt, was andererseits besser in den übrigen zur Verfügung stehenden Journalen zum Abdruck kommt. Eine größere Anzahl von Redaktionen hat sich im Laufe des letzten Jahres zu einer Vereinigung[2]) zusammengeschlossen,

[1]) Nach Abschluß der Jahrgänge ergeben sich (ausschließlich der die Nekrologe und das Register enthaltenden Schlußhefte) die folgenden Zahlen:

Jahrgang	1907	1908	1909	1910
Seitenzahl des redaktionellen Teiles	5040	4503	4940	3643
Anzahl der Abhandlungen . . .	730	700	717	559

[2]) Vergl. diese Berichte **43**, 2790, 3373 [1910].

welche gemeinsame Interessen der periodischen chemischen Literatur wahrnehmen soll und besonders auf zweckmäßige Abfassung der einzelnen Abhandlungen und zweckmäßige Verteilung des gesamten Materials hinwirken will. Die vereinigten Redaktionen haben ihre Ratschläge in einem »Aufruf an die Autoren« zusammengefaßt, der um die Jahreswende den einzelnen Zeitschriften beigelegt werden soll und den folgenden Wortlaut hat«:

Die unterzeichneten Redaktionen von Zeitschriften für chemische Originalabhandlungen haben sich zu einer

Vereinigung

zusammengeschlossen und sind zu Beratungen über die Frage zusammengetreten, wie sich die zeitgenössische Produktion dem chemischen Publikum in möglichst gedrängter und übersichtlicher Form darbieten läßt. Das fortgesetzte Anwachsen der chemischen Produktion zwingt im Interesse von Autoren und Lesern zu kürzester Mitteilung der Resultate. Jeder Autor sollte sich daher fragen, mit wie wenig Worten er die Ergebnisse seiner Arbeit darlegen kann.

Für die historischen Angaben in den Einleitungen genügt meist eine kurze Anführung derjenigen früheren Arbeiten, welche mit den vom Verfasser angestellten neuen Versuchen in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse in einem vorausgeschickten allgemeinen Teile oder in einem Schlußresümee ist bei umfangreicheren Arbeiten zweckmäßig, weil sie die Übersicht erleichtert. Doch mögen die Autoren berücksichtigen, daß eine solche Zusammenfassung keineswegs dazu bestimmt ist, eine vollständige Inhaltsübersicht des speziellen Teiles zu geben, sondern nur die Gesichtspunkte, die bei Inangriffnahme der Arbeit maßgebend waren, klarlegen, sowie die wichtigsten Ergebnisse rekapitulieren und kurz beleuchten soll. Wiederholungen sind unter allen Umständen zu vermeiden.

Die Versuche müssen derart beschrieben sein, daß jeder Sachverständige sie nachprüfen kann. Größte Klarheit ist hier zu erstreben, aber auch knappste Fassung. Auch in der Formelschreibung und Gruppierung der Versuchszahlen mögen die Autoren auf größte Raumersparnis ohne Schädigung der Übersichtlichkeit bedacht sein.

Bei Abhandlungen, deren Inhalt bereits in Dissertationen wiedergegeben ist, sei den Autoren empfohlen, von dem meist überaus weitschweifigen Text der Dissertationen völlig abzusehen und unabhängig davon eine möglichst kurze Form für die Wiedergabe des Tatsachenmaterials zu suchen.

Zusammenfassung von größeren Untersuchungsreihen. In dem Bestreben, möglichst rasch zu veröffentlichen, haben sich die Autoren immer mehr daran gewöhnt, ihre Untersuchungen in einzelnen kleinen Abhandlungen niederzulegen. Diese Publikationsweise hat gewiß ihre volle Berechtigung, wenn eine neue Reaktion oder eine sehr unerwartete Beobachtung zur Mitteilung gelangen soll, oder wenn der Autor seine Fachgenossen von der Inangriffnahme einer neuen Untersuchung durch Mitteilung der ersten Ergebnisse baldmöglichst verständigen will. Auch bei den Gegenständen, die im Vordergrunde des aktuellen Interesses stehen und daher von mehreren Forschern zugleich bearbeitet werden, liegt nicht nur ein persönliches, sondern ein allgemeines Interesse vor, daß die verschiedenen Bearbeiter sich ohne langen Aufschub verständigen und ergänzen. Aber jeder Leser der heutigen Literatur wird den Eindruck gewonnen haben, daß die Publikation in Form von kleinen Abhandlungen weit über das berechtigte Maß hinausgewachsen ist und eine Beliebtheit gewonnen hat, die für die Übersichtlichkeit der Literatur geradezu eine Gefahr bedeutet.

Es sei daher den Forschern, welche ihre Arbeit größeren Untersuchungsreihen widmen, dringend empfohlen, ihre Ergebnisse in längeren Zwischenräumen mitzuteilen, sofern nicht für die rasche Veröffentlichung ein zwingender Grund vorliegt. Für solche umfassenden Abhandlungen kommen naturgemäß nicht die »Berichte«, sondern die übrigen chemischen Zeitschriften, je nach ihren Sondergebieten in Betracht, und zwar für die:

analytische Chemie:	»Zeitschrift für analytische Chemie«
anorganische Chemie:	»Zeitschrift für anorganische Chemie«
organische Chemie:	»Annalen der Chemie« und
	»Journal für praktische Chemie«
physiologische Chemie:	»Biochemische Zeitschrift«
	»Zeitschrift für physiologische Chemie«
technische Chemie:	»Chemische Industrie«
	»Zeitschrift für angewandte Chemie«.

Doppel-Veröffentlichungen. Arbeiten und Teile von Arbeiten, die schon in chemischen Zeitschriften deutscher Sprache veröffentlicht sind, werden von den unterzeichneten Redaktionen grundsätzlich zurückgewiesen (vergl. dazu Vorwort zu Band I der Beilstein-Ergänzungsbände S. VIII—X). Ist eine Arbeit ganz oder teilweise schon in fremder Sprache erschienen, so kann sie trotzdem in besonderen Fällen angenommen werden; vorausgesetzt wird indes, daß bei Einsendung des Manuskripts der Ort der früheren Publikation genau angegeben wird.

Wir bringen diese Wünsche zur Kenntnis der Autoren, weil wir erwarten, daß ihre allgemeine Beachtung dazu führen wird, unsere chemische Literatur

übersichtlicher und kürzer

zu gestalten, und einer unerwünschten Zersplitterung vorbeugen wird, wie sie als Folge der Neugründung von Zeitschriften eintreten könnte. Mit der Verringerung des beanspruchten Raumes sinken auch die Herstellungskosten. Je mehr die Autoren auf alles Entbehrliche verzichten, um so

billiger

können die einzelnen Zeitschriften pro Jahr geliefert werden; um so größer wird ihr Abonnentenkreis sein. Je kürzer die Autoren schreiben, um so mehr und um so aufmerksamer werden ihre Abhandlungen gelesen werden.

Der Vereinigung gehören zurzeit die Redaktionen folgender Zeitschriften an:

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Biochemische Zeitschrift, Chemische Industrie, Chemisches Zentralblatt, Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie, Journal für praktische Chemie, J. Liebig's Annalen der Chemie, Zeitschrift für analytische Chemie, Zeitschrift für angewandte Chemie, Zeitschrift für anorganische Chemie.

Von der »Zeitschrift für Elektrochemie« steht die Antwort, ob sie beitreten will, noch aus[1]).

»Bei den Beratungen zur Herbeiführung möglichster Einheitlichkeit in der äußeren Form hat die Vereinigung anerkannt, daß die in den »Berichten« und dem »Chemischen Zentralblatt« übliche Rechtschreibung der Fachausdrücke[2]) maßgebend sein soll.«

»Auf Veranlassung der Kommission, welche in der außerordentlichen Generalversammlung vom 4. März d. J. erwählt worden ist — kurz die »Elferkommission« genannt —, ist die Geschäftsordnung der Redaktion der »Berichte« und der Publikations-Kommission einer Neubearbeitung unterzogen worden[3]). Die Erläuterung und Begründung der einzelnen Änderungen findet sich in dem bereits erschienenen Bericht der Elferkommission[4]); in ihm findet man

[1]) Sie ist nach der Generalversammlung im zustimmenden Sinne eingetroffen.

[2]) Vergl. diese Berichte **39**, 4448 [1906].

[3]) Vergl. diese Berichte **43**, 2790—2794 [1910].

[4]) Vergl. diese Berichte **43**, 3369 sub Nr. 4, 3371 sub Nr. 9, 3372 sub Nr. 10 und 11 [1910].

auch das Ergebnis der Beratungen, welche bezüglich der zukünftigen Gestaltung von Registern und Nekrologen gepflogen sind[1]). Die Nekrologe sollen in Zukunft nicht nur in den Schlußheften der »Berichte«, sondern geeignetenfalls auch in den übrigen Heften erscheinen«.

»Das von der Redaktion des Chemischen Zentralblatts zu bewältigende Material ist, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, nicht kleiner geworden; im Gegenteil ist die Referatenzahl noch etwas gestiegen. Es ist gleichwohl gelungen, den Umfang des Jahrgangs um 9—10 Bogen gegenüber den beiden Vorjahren zu verringern[2]):

	Anzahl der Referate in **1910**, I u. II	Umfang der Referate in Seiten, **1910**, I u. II
Apparate	262	70.5
Allgemeine und physikalische Chemie	1186	436.7
Anorganische Chemie	880	404.5
Organische Chemie	1937	1464.9
Physiologische Chemie	1101	339.1
Gärungschemie und Bakteriologie	153	49.4
Hygiene und Nahrungsmittelchemie	372	111.2
Medizinische Chemie	120	31.7
Pharmazeutische Chemie	144	32.4
Agrikulturchemie	183	54.1
Mineralogische und geologische Chemie	390	125.8
Analytische Chemie	1391	456.7
Technische Chemie	839	227.3
Patente	1151	278.7
Bibliographie	478	29.0
Summe	10587	4112.0 Seiten = 257 Bog.

	1907	**1908**	**1909**	**1910**
Anzahl der Referate	8655	9894	10165	10587
Seitenzahl	3912	4268	4250	4112

[1]) Vergl. diese Berichte **43**, 3369 sub Nr. 5, 3372 sub Nr. 12 [1910].
[2]) Vergl. diese Berichte **43**, 3373 sub Nr. 14.

»Die günstige Aufnahme, welche die von der Gesellschaft herausgegebenen beiden Generalregister des Zentralblatts gefunden haben, zeigt, daß die Zusammenfassung der Einzelregister in fünfjährigen Perioden einem Bedürfnis entgegenkommt. Der Vorstand hat daher die ersten Schritte dafür getan, daß ein drittes Generalregister, welches die Jahrgänge 1907—1911 umfassen soll, im Jahre 1912 herausgegeben werden kann. Mit der Bearbeitung ist Hr. Dr. I. Bloch, der stellvertretende Zentralblatt-Redakteur, beauftragt worden.«

»Die Haupt-Aufgabe der Beilstein-Redaktion war auch im verflossenen Jahre die Überführung des vorliegenden Materials in das neue System[1]). Es hat sich als durchaus notwendig herausgestellt, hiermit zugleich eine kritische Durchsicht des Textes der dritten Auflage und der Ergänzungsbände durchzuführen. Nach den vorliegenden Erfahrungen ist anzunehmen, daß diese Arbeiten im Laufe des Jahres 1912 beendigt sein werden. Auf Grund der im vorjährigen Bericht erwähnten statistischen Probearbeiten über die redaktionelle Bearbeitung der neueren Literatur ist ferner ein Arbeitsplan für die übrigen, vor Beginn der Drucklegung noch auszuführenden Vorarbeiten aufgestellt worden, welcher die Zustimmung des Vorstandes gefunden hat. Hiernach wird in Aussicht genommen, den Druck im Laufe des Jahres 1914 zu beginnen und bis dahin die Literatur so weit zu bearbeiten, daß die Forschungs-Ergebnisse des ersten Jahrzehnts des zwanzigsten Jahrhunderts noch vollständig in den ersten Band der vierten »Beilstein«-Auflage übergehen. Für die weiteren Bände soll dann der Literatur-Schlußtermin entsprechend dem Fortschreiten der Drucklegung vorrücken.«

»Zu unseren bisherigen drei Redaktionen ist im Laufe des Berichtsjahres eine vierte hinzugetreten, da der Vorstand durch die Ende des vorigen Jahres erfolgte Zuwendung der Firma Leopold Cassella & Co. (Frankfurt a. M.) in die Lage gesetzt war, die Fortführung der von M. M. Richter begründeten, zusammenfassenden Formelregistrierung organischer Verbindungen den Aufgaben der Gesellschaft anzugliedern[2]). Wie bekannt, hat Hr. Richter in der ersten Hälfte dieses Jahres die Herausgabe einer dritten Auflage seines »Lexikons der Kohlenstoff-Verbindungen« begonnen, welche die Literatur bis zum Jahresschluß 1909 umfaßt, und deren Drucklegung im Laufe des Jahres 1912 beendigt sein soll. Dieses Werk soll nun eine fortlaufende Ergänzung durch zweijährige Literaturregister

[1]) Vergl. diese Berichte **40**, 5028 [1907]; **41**, 4489 [1908]; **42**, 4923 [1909].

[2]) Vergl. dazu diese Berichte **42**, 4924—4925 [1909].

der organischen Chemie, geordnet nach Richters Formelsystem, finden, die von unserer Gesellschaft herausgegeben werden. Für ihre Bearbeitung ist eine Registrierabteilung[1]) eingerichtet worden, der zugleich die Anfertigung der Jahresregister der »Berichte« und die Besorgung der Revisionen für die »Berichte« obliegt. Das erste dieser zweijährigen Formelregister soll in der zweiten Hälfte des Jahres 1912 zur Ausgabe gelangen und die Literaturjahre 1910 und 1911 umfassen.«

»Als Vorsteher dieser Registrierabteilung ist Hr. Dr. Rob. Stelzner seit dem 1. April d. J. angestellt, der in seinen bisherigen Funktionen als stellvertretender Redakteur der »Berichte« durch Hrn. Prof. F. Sachs, als Verwaltungs- und Bibliotheks-Sekretär durch Hrn. Dr. H. Jost ersetzt wurde.«

Hieran schließt der Vorsitzende die folgenden Mitteilungen:

»Die Verhandlungen, welche sich an den Plan, eine neue Zeitschrift für Original-Mitteilungen zu begründen, anschlossen, sind Ihnen durch Bericht der besonderen, dafür eingesetzten Kommission mitgeteilt worden[2]). Sie können erst in der außerordentlichen Generalversammlung, die auf den 28. Dezember anberaumt ist, ihren Abschluß finden.«

»Die großmütige Schenkung von 60000 Mk., welche die Firma Leopold Cassella & Co. gemacht hat[3]), hat die allerhöchste Genehmigung gefunden und insofern eine weitere Verhandlung hervorgerufen, als die Steuerbehörde zuerst eine Abgabe von 10 % verlangte, dann aber im Hinblick auf den gemeinnützigen Charakter der Zuwendung sich mit 5 % begnügte.«

»Aus den Mitteln dieser Schenkung wurde ein »Fonds für chemische Sammel-Literatur« begründet, für den ein Statut ausgearbeitet und genehmigt ist[4]). Das Nähere über die Verwendung hat der Hr. General-Sekretär bereits mitgeteilt.«

»Damit aber dieser nachahmenswerte Vorgang nicht ohne Folgen bleibe, hat der Vorstand eine »Kommission zur Herbeischaffung von Mitteln für die literarischen Unternehmungen der Gesellschaft« eingesetzt, welche anregend wirken soll, bestehend aus den HHrn. v. Meister, B. Lepsius, F. Oppenheim. Der Kom-

---

[1]) Vergl. dazu diese Berichte **43**, 760—761 [1910].
[2]) Diese Berichte **43**, 3367—3376 [1910].
[3]) Vergl. diese Berichte **42**, 4925 [1909].
[4]) Vergl. diese Berichte **43**, 761—762 [1910].

mission wurde das Recht erteilt, weitere Mitglieder zuzuziehen; sie hat nun den folgenden, von 14 Herren unterzeichneten Aufruf versendet und bereits einen schönen Erfolg erzielt«:

Das Handbuch der organischen Chemie von F. Beilstein ist bekanntlich seit drei Jahrzehnten ein unentbehrliches Hilfsmittel für Jeden, der auf dem Gebiete der organischen Chemie sich betätigt. Kaum eine andere naturwissenschaftliche Disziplin dürfte über ein Werk verfügen, welches mit einer solchen Vollständigkeit und einer solchen Übersichtlichkeit die gesamten Ergebnisse der bisherigen Forschung zusammengestellt enthält; die Vertreter der organischen Chemie werden um diesen Besitz z. B. von den anorganischen Chemikern viel beneidet. Ohne Übertreibung kann man sagen, daß dieses Buch in den letzten Jahrzehnten bei jeder Untersuchung auf organisch-chemischem Gebiete — sei sie nun rein wissenschaftlichen oder technischen Zielen gewidmet — als Helfer mitgewirkt hat. Der rapide Fortschritt der reinen und angewandten organischen Chemie in den letzten Jahrzehnten ist zweifellos zum nicht geringen Teile dem Vorhandensein dieses ausgezeichneten Nachschlagewerkes zuzuschreiben.

In der Erkenntnis, daß bei dem flutartigen Anschwellen des zu bewältigenden Materials die Fortführung des Werkes durch eine private Redaktion nicht mehr möglich erscheint, hat die Deutsche Chemische Gesellschaft 1896, als der seither verstorbene Schöpfer des Werkes, Hr. F. Beilstein, seine unermüdliche Sammelarbeit einstellte, auf dessen Anregung die Sorge für den weiteren Bestand des Werkes übernommen.

Zunächst erschienen in den Jahren 1899 bis 1906 Ergänzungsbände zur dritten Auflage. Nach deren Abschluß wurden im Jahre 1907 die Vorarbeiten für die vierte Auflage in Angriff genommen, die in erster Linie darin bestehen mußten, ein neues zeitgemäßes System aufzustellen und das gesamte ältere Material diesem System entsprechend umzuarbeiten.

Die vierte Auflage, deren Drucklegung nach dem aufgestellten Arbeitsplan 1914 beginnen und 1926 beendigt werden soll, wird nach den vorliegenden Wahrscheinlichkeitsberechnungen einen Umfang von etwa 1250 Druckbogen (rund 20000 Druckseiten) — den dreifachen Umfang der dritten Auflage — annehmen.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat für dieses große Unternehmen in den Jahren 1907 bis 1909 rund 60000 Mk. verauslagt; in den Jahren bis zum Beginn der Drucklegung (1910—1914) stehen ihr weitere Auslagen im Betrage von rund 125000 Mk. bevor. Diese Aus-

lagen sollen während der Druckzeit (1914—1926) durch das mit der Verlagsbuchhandlung vereinbarte Redaktionshonorar wieder größtenteils eingebracht werden. Einstweilen aber belasten sie das Budget der Deutschen Chemischen Gesellschaft empfindlich und bewirken eine erhebliche Verringerung ihres liquiden Vermögens.

Um zu verhüten, daß hierdurch auf die würdige Entfaltung der regelmäßigen, periodischen, von der Gesellschaft herausgegebenen Veröffentlichungen — »Berichte« und »Chemisches Zentralblatt« — eine ungünstige Rückwirkung ausgeübt wird, erscheint es dringend wünschenswert, daß das Beilstein-Unternehmen finanziell von den sonstigen Aufgaben der Gesellschaft abgetrennt wird.

Zu diesem Zweck wird beabsichtigt, eine

„Vereinigung von Förderern der Beilstein-Herausgabe"

zu bilden. Mitglied dieser Vereinigung und damit Förderer der Beilstein-Herausgabe wird, wer für fünf Jahre hintereinander einen Beitrag von mindestens 1000 Mk. jährlich zeichnet. Die Liste der Förderer soll durch die »Berichte« veröffentlicht werden; ferner wird sie an hervorragender Stelle des Handbuches selbst — welches in seiner vierten Auflage aller Wahrscheinlichkeit nach die letzte enzyklopädische Zusammenfassung der gesamten organischen Chemie darstellen und, durch Supplemente ergänzt, für Jahrzehnte das maßgebende Nachschlagewerk bleiben wird — den Benutzern des Werkes dauernd vor Augen geführt werden. Jedem Förderer wird später ein Exemplar des Handbuchess in besonderer Ausstattung überreicht werden.

Die Mittel, welche durch die Beiträge zur Verfügung gestellt werden, gehören nicht zum Vermögen der Deutschen Chemischen Gesellschaft, sind gesondert vom Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu verwalten und zunächst ausschließlich zur Sicherung des Beilstein-Unternehmens bestimmt. Wenn sie reichlicher fließen sollten, als für diesen Zweck erforderlich ist, oder nach dem Abschluß des Unternehmens durch die erwachsenen Einnahmen wieder eingekommen sein sollten, so würden sie stets zur Durchführung gemeinnütziger literarisch-chemischer Unternehmungen Verwendung finden, worüber dem Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft das Verfügungsrecht zustehen soll.

Die Unterzeichneten fordern hiermit zum Beitritt zu der »Vereinigung von Förderern der Beilstein-Herausgabe« ergebenst auf und hoffen, daß hochherzige Geber, denen die Blüte der organischen Chemie am Herzen liegt, diesem Aufruf folgen und der Deutschen Chemischen Gesellschaft in der Erreichung ihrer hohen Ziele behilflich sein werden.

Die Beitritts-Erklärungen werden unter Angabe der Höhe des für die Zeit 1910—1914 gezeichneten Jahresbeitrages an die Adresse des mitunterzeichneten Schatzmeisters der Gesellschaft, Hrn. Dr. F. Oppenheim, Berlin SO. 36, Lohmühlenstr. 67, erbeten.

H. v. Brunck. C. Duisberg. Emil Fischer. R. Geigy.
W. Haarmann. C. Harries. J. F. Holtz.
P. Jacobson. B. Lepsius. H. v. Meister. F. Oppenheim.
O. Wallach. A. v. Weinberg. Otto N. Witt.

»Ich würde nun den Hrn. Schatzmeister bitten, den üblichen Bericht über die Finanzlage zu erstatten. Hr. Holtz ist aber durch sein Augenleiden behindert, die vielen Zahlen zu lesen, so daß der Hr. Generalsekretär es übernommen hat, in Übereinstimmung mit ihm an seiner Stelle den Jahres-Kassenabschluß (S. 3636—3637) zu erläutern.«

Der Generalsekretär verliest den folgenden Bericht:

»Das eben abgelaufene Geschäftsjahr bietet ein wesentlich günstigeres Gesamtbild als das vorhergegangene. Während im vorigen Jahre bedeutende Zuschusse aus dem Vermögen der Gesellschaft geleistet werden mußten, haben in diesem Jahre die Einnahmen der Gesellschaft (einschließlich der Zinsen auf das Vermögen) um rund 2700 Mk. die Ausgaben überstiegen: es ist daher eine Verringerung des liquiden Vermögens in diesem Jahre vermieden geblieben. Berucksichtigt muß aber hierbei werden, daß dieses Ergebnis nur deshalb zustande kommt, weil in dem diesmaligen Kassenabschluß der Betrag von rd. 5700 Mk., der uns fur Umsatzsteuer infolge der vom Vorstand erhobenen Klage zurückerstattet worden ist[1]), unter den Einnahmen aufgeführt ist: ohne diesen Betrag würden wir ein Defizit von rd. 3000 Mk. haben.«

»Zu den Einzelheiten ist zu bemerken, daß das Budget der »Berichte« (inkl. allgemeiner Verwaltung) diesmal einen Überschuß aufweist, weil der Jahrgang 1910 gegenüber den letzten Jahrgängen erheblich an Umfang zurückgeblieben ist, wie schon in dem Bericht über die Redaktionen (S. 3620—3621) hervorgehoben ist, und deshalb viel geringere Kosten für Drucklegung und Versand erfordert hat. — Bei dem Konto »Zentralblatt« kommt zum ersten Male die Erhöhung des buchhändlerischen Abonnementspreises, die Ende 1908 vereinbart worden ist, zur Wirkung[2]); auch hier ist ein kleiner Überschuß erzielt worden. — Das Beilstein-Unternehmen hat natürlich aus den mehrfach dargelegten Gründen einen Zuschuß erfordert; immerhin

[1]) Vergl. diese Berichte **43**, 620, 1321 [1910].
[2]) Vergl. diese Berichte **42**, 4923 [1909]

ist noch rund ein Drittel der diesjährigen Auslagen für die vierte Auflage durch den Verkauf von »Ergänzungsbänden zur dritten Auflage« gedeckt worden. — Besondere Ausgaben für das Hofmannhaus, wie sie in den beiden letzten Jahren mit der Überführung des Hauses in den Besitz der Gesellschaft verbunden waren, liegen in diesem Jahre nicht mehr vor.«

»Der Jahres-Kassenabschluß ist in der gleichen Form aufgestellt, wie er seit vielen Jahren dem Vorstand und der Generalversammlung vorgelegt worden ist. Die Wünsche, welche Hr. v. Martius in der vorjährigen Generalversammlung vorgebracht hat [1]), sind im Laufe des Jahres von einer Kommission und vom Vorstand beraten worden [2]). Auf Grund dieser Beratungen soll in Zukunft die Buchführung in kaufmännischem Sinne ausgestaltet werden. Die Durchführung dieser Änderung wird Hr. F. Oppenheim, der — wie bereits mitgeteilt ist [3]) — durch Kooptation gemäß § 12 der Statuten vom Vorstand zum Schatzmeister für das nächste Geschäftsjahr erwählt worden ist, in die Wege leiten.«

Der Vorsitzende berichtet weiter:

»Im Anschluß an den soeben verlesenen Bericht habe ich leider die Mitteilung zu machen, daß Hr. J. F. Holtz mit Rücksicht auf seine Gesundheit genötigt ist, das seit Jahrzehnten geführte Amt des Schatzmeisters niederzulegen.«

»Es ist mir eine Ehrenpflicht, Ihnen, sehr geehrter Herr Doktor, und Ihrem treuen Gehilfen, Hrn. Daum, den allerherzlichsten Dank für die unermüdlich im Dienste der Gesellschaft geleistete Arbeit auszusprechen.«

»Ohne Sie, sehr geehrter Herr Doktor, wäre es nicht so schnell gelungen, uns ein eigenes und in jeder Beziehung beneidenswertes Heim, den Manen A. W. von Hofmanns ein so würdiges Gedenkhaus zu schaffen, wie es den jüngeren Mitgliedern der Gesellschaft schon beinahe als etwas Selbstverständliches erscheinen mag. Niemand kann den Wert dieser Schöpfung höher schätzen, als die wenigen noch lebenden Begründer dieses Vereins. Wir haben ja alle die Wanderungen mitgemacht, die in den ersten Jahrzehnten des Bestehens von einem zum anderen ungeeigneten Sitzungssaal mit mangelhaftem Bibliotheksraum auszuführen waren. Erwähnt sei noch besonders der Umstand, daß ich in den ersten 15 Jahren die sämtlichen Arbeiten der Redaktion in eigenen Räumen zu vollziehen hatte, ebenso wie es

---

1) Vergl. diese Berichte **42**, 4930 [1909].
2) Vergl. diese Berichte **43**, 613—614, 1320—1321 [1910].
3) Vergl. diese Berichte **43**, 2789 [1910].

noch meinem Nachfolger, dem unvergeßlichen Ferd. Tiemann, beschieden war.«

»Sie haben es, wie keiner bisher, verstanden, die Werbetrommel zu rühren, um dieses Haus nicht allein zu erbauen, sondern auf gesicherte, finanzielle Unterlage zu stellen.«

(Lebhafter Beifall).

»Dieses Jahr muß aber als eines der Kündigungen überhaupt bezeichnet werden. Denn nicht allein Sie haben darauf verzichten müssen, Ihre dankenswerte Tätigkeit noch weiter zu führen; auch der Generalsekretär, Hr. P. Jacobson, hat uns gekündigt, auch seiner für die Gesellschaft unschätzbaren Dienste werden wir uns im vollen Umfange nur bis zum Oktober nächsten Jahres erfreuen.«

»Ich muß mir versagen, auf die bedeutungsvolle Änderung, die sich vollziehen wird, näher einzugehen, weil Beratungen darüber noch im Gange sind. Ich darf aber wohl darauf hinweisen, daß die Tätigkeit des Herrn Generalsekretärs in diesem Jahre eine besonders dankenswerte war, weil unser Herr Präsident nur selten herkommen konnte, so daß Hr. Prof. Jacobson mit meiner Hilfe vorlieb nehmen mußte, um die schwierigen Fragen, welche auftauchten, zu präzisieren und einer befriedigenden Lösung zuzuführen.«

Im Namen der Revisoren erklärt Hr. B. Genz, daß die Jahresrechnung geprüft und richtig befunden ist.

Der Schriftführer verliest den folgenden Auszug aus dem Protokoll der Vorstands-Sitzung.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 14. Dezember 1910.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Wichelhaus, A. Bannow, O. Diels, E. Fischer, S. Gabriel, J. F. Holtz, C. Liebermann, W. Marckwald, F. Mylius, W. Nernst, F. Oppenheim, die HHrn. Revisoren B. Genz und E. Schobig, sowie der Generalsekretär Hr. P. Jacobson.

125. Der Vorstand genehmigt und vollzieht die vom Schatzmeister vorgelegte, von den Revisoren geprüfte und für richtig befundene Jahresrechnung.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Wichelhaus.	A. Bannow.

Nachdem die Versammlung dem Schatzmeister Decharge erteilt hat, bringt der Vorsitzende den Bericht über die Ereignisse des letzten Vereinsjahres mit den folgenden Worten zum Abschluß:

»An mancher schönen Feier und an mehreren Kongressen hat sich der Vorstand durch Entsendung von Vertretern oder durch Absendung von Glückwünschen beteiligt, so an der Hauptversammlung des »Vereins Deutscher Chemiker« in München, an der Körner-Feier, dem Hygienischen Kongreß in Brüssel, der Enthüllung des Clemens-Winckler-Denkmals und dem Feste der Chemical Society in London.«

»Auch an den Beratungen des »Ausschusses zur Wahrung gemeinsamer Interesse des Chemiker-Standes«[1]) hat ein Vertreter unserer Gesellschaft teilgenommen.«

»Was endlich die zusammenfassende Vorträge, die sich andauernd großer Beliebtheit erfreuen, betrifft, so sind die ebenso verschiedenartigen wie fesselnden Schilderungen der HHrn Bohn über Kupenfarbstoffe, Pukall über Keramik und Dennstedt über forensische Chemie noch frisch in Erinnerung. Der Beginn dieser besonderen Sitzungen wurde auf 7 Uhr festgesetzt.«

Der Vorsitzende übermittelt nun den Revisoren den Dank der Gesellschaft für ihre Mühewaltung. Für das Jahr 1911 werden die HHrn. B. Genz, E. Sauer und E. Schobig als Revisoren, Hr. H. Prinz als stellvertretender Revisor durch Zuruf wiedergewählt.

Hr. J. F. Holtz erinnert daran, daß ihm die Generalversammlung 30 Jahre hindurch für seine Kassenführung Decharge erteilt hat. Die ihm vom Herrn Vorsitzenden und der Versammlung ausgesprochene Anerkennung bereite ihm heute, wo er zum letzten Mal den Jahresabschluß vorlegt, besondere Freude. Für das weitere Gedeihen der Deutschen Chemischen Gesellschaft spricht er die besten Wünsche aus.

Es folgen nunmehr die Wahlen, für welche als Stimmzähler die HHrn. G Haas, H. Jost, P. Schmidt und R. Stelzner ernannt werden. Die Präsenzliste ergibt die Anwesenheit von 56 stimmfähigen Mitgliedern. Von auswärts sind eine Anzahl gültiger Stimmzettel für die Ehrenmitglieder- und Präsidenten-Wahl eingegangen.

Zu Ehrenmitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft werden ernannt die HHrn.:

Prof. Dr. Giacomo Ciamician (Bologna) mit 58 Stimmen,
Prof. Dr. J. M. van Bemmelen (Leiden) » 59 » ;

[1]) Vergl. diese Berichte 43, 2075—2077, 3508—3511 [1910].

an der Abstimmung hatten sich für die Wahl von Hrn. Ciamician 58, fur die Wahl von Hrn. van Bemmelen 60 stimmfähige Mitglieder beteiligt.

Als Präsident fur das Jahr **1911** wird Hr.

C. Liebermann (Berlin),

als Vizepräsidenten fur die Jahre 1911 und 1912 werden die HHrn. W. Nernst (Berlin) und O. Wallach (Göttingen) durch Stimmzettel gewählt.

Als Schriftführer wird Hr. F. Mylius, als stellvertretender Schriftfuhrer Hr. B. Lepsius, als Bibliothekar Hr. W. Marckwald fur die Jahre 1911 und 1912 durch Zuruf wiedergewählt.

Als einheimische Ausschußmitglieder werden fur die Jahre 1911 und 1912 die HHrn:

M. Delbrück, E. Fischer, C A. v. Martius, H Wichelhaus,

als auswartige Ausschußmitglieder die HHrn.:

C. Duisberg (Elberfeld), W. Hempel (Dresden), E. v. Meyer (Dresden), J Thiele (Straßburg i. E.)

durch Stimmzettel gewahlt.

Demnach hat der Vorstand fur das Jahr 1911 die folgende Zusammensetzung:

Vorstand für das Jahr 1911.

Prasident:

C. Liebermann.

Vizepräsidenten:

W. Will. W. Nernst.
L. Knorr. O. Wallach.

Schriftfuhrer:

A. Bannow. F. Mylius.

Stellvertretende Schriftführer:

R Pschorr. B. Lepsius.

Schatzmeister: T. Oppenheim.

Bibliothekar: W. Marckwald.

Ausschußmitglieder:

Einheimische[1]:	Auswärtige:
O. Diels.	H. Biltz.
S. Gabriel.	M. Freund.
	F. Haber.
O. N. Witt.	H. v. Meister.
M. Delbrück.	C. Duisberg.
E. Fischer.	W. Hempel.
C. A. v. Martius.	E. v. Meyer.
H. Wichelhaus.	J. Thiele.

[1]) Da Hr. C. Liebermann, welcher vom Vorstand als Ausschußmitglied für die Jahre 1910 und 1911 kooptiert war (vergl. diese Berichte **43**, 273 [1910]), nunmehr zum Präsidenten für das Jahr 1911 erwählt worden ist, wird sich der Vorstand im Sinne von § 12 der Statuten durch Kooptation eines Ausschußmitglieds für das Jahr 1911 ergänzen.

Hr. C. Liebermann erinnert daran, wie reich an Arbeiten das verflossene Jahr für den Präsidenten Hrn. O. Wallach und den in Berlin die Geschäfte führenden Vizepräsidenten Hrn. H. Wichelhaus gewesen ist, und dankt beiden Herren im Namen der Gesellschaft für ihre aufopferungsvolle Tätigkeit. Die Versammelten schließen sich diesem Dank an, indem sie sich von ihren Sitzen erheben.

Der Vorsitzende schließt die Versammlung um 9½ Uhr mit einem Dank an alle, die im Laufe des letzten Jahres — sei es als Vorstands- und Kommissionsmitglieder, als Helfer bei den literarischen Arbeiten, als Spender von Geldmitteln — die Ziele der Gesellschaft gefördert haben.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Wichelhaus.	A. Bannow.

Jahres-Abschluss der Kasse der „Deutschen

		M	Pf	M	Pf
Kassenbestand am 1. Dezember 1909				2,511	05
Einnahmen.					
Berichte:					
Beiträge für 1910 von 3180 Mitgliedern	M 84,094.50				
Nachträglich eingegangene Beiträge für 1909 nebst Erlös für ältere Jahrgänge und einzelne Hefte	- 2,250.50				
Auszahlung d. Buchhandlung: Ausgleich der Abrechnung für 1909	- 1,560.65	87,905	65		
Zentralblatt:					
Abonnements für 1910 von 1542 Mitgliedern	M 65,136.00				
Erlös für ältere Jahrgänge und einzelne Hefte	- 1,611.50				
Auszahlung der Buchhandlung	- 20,059.95	86,807	45		
Handbuch Beilstein:					
Abonnements auf Ergänzungsbände	M 446.90				
Erlös aus Verkäufen der Buchhandlung	- 5,355.65	5,802	55		
Berichte Autoren-General-Register IV:					
Erlös		193	00		
Zentralblatt General-Register I u. II:					
Erlös		873	00		
Hofmann-Haus:					
zurückvergütete Umsatzsteuer	M 5,670.00				
Einnahme für Mieten	- 2,780.00	8,450	00		
Gesamt-Einnahmen		.	.	190,031	65
Zinsen auf das Gesellschafts-Vermögen vom 1./7. 1909 bis 30./6. 1910		.	.	7,663	40
Ferner wurden der Kasse zugeführt d. Verkauf von: M 105,000 Preuß. $3^1/_2$ % Konsols		.	.	97,907	25
Summa		.	.	298,113	35

Chemischen Gesellschaft" für das Jahr 1910.

		ℳ	₰	ℳ	₰
Ausgaben.					
Berichte:					
Drucklegung d. laufend. Jahrganges	ℳ 28,980.00				
Portoauslagen	- 12,112.90	41,092	90		
Gehälter u. Remunerationen für den Generalsekretär u. die Beamten der Redaktion und Geschäftsstelle einschl. Registrierung	ℳ 25,100.00				
Remunerationen für die Schatzmeisterei	- 2,300.00	27,400	00		
Verschiedene Ausgaben für: das Bureau (Geschäftsstelle und Redaktion)	ℳ 4,284.75				
die Bibliothek . . .	- 1,842.30				
die Schatzmeisterei . .	- 233.10				
Sonderabdrücke	- 3,957.30				
Laboratoriumsbetrieb .	- 1,500.00	11,817	45	80,310	35
Zentralblatt:					
Drucklegung . . .	ℳ 38,622.00				
Abonnements auf Zeitschriften .	- 3,244.55				
Portoauslagen	- 8,518.40	50,384	95		
Gehälter u. Remunerationen für: die Redaktion einschl. Bearbeitung der Register 1909 II und 1910 I .	ℳ 14,040.50				
Referatenhonorar für 1909 II u. 1910 I	- 18,219.70				
Patentberichte	- 1,200.00				
Verschiedene Auslagen . .	- 271.55	33,731	75	84,116	70
Handbuch Beilstein:					
Gehälter für die Redaktion . .	ℳ 11,700.00				
Referatenhonorar	- 4,235.65				
Patentberichte . .	- 400.00				
Verschiedene Auslagen u. Anschaffungen der Redaktion	- 526.70	.	.	16,862	35
Zentralblatt Generalregister III 1907/1911:					
à-Konto Zahlung für Anfertigung		.	.	1,500	00
Hofmann-Haus:					
Hypothekenzinsen . . .	ℳ 3,150.00				
Verwaltungskosten	- 7,300.00	.	.	10,450	00
Besondere Ausgaben:					
Vorträge, Reisen, Kränze, Bilder usw.		.	.	1,765	95
Gesamt-Ausgaben . . .		.	.	195,005	35
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von: ℳ 105.000 Preuß. 3½ % Konsols		.	.	98,940	85
Kassenbestand in bar		.	.	4,167	15
Summa . . .		.	.	298,113	35

Vermögens-Aufstellung.

		M	₰	M	₰
Bare Kasse: Bestand laut Abschluß . .		.		4,167	15
Wertpapiere:					
M 163,000 Deutsche $3^1/_2$ % Reichsanleihe zu 92 30		150,449	00		
M 99,500 Preuß. 3 % Staatsanleihe zu 83.75		83,331	25	233,780	25
zuzugl. M 4,500 beim Erbschaftssteueramt hinterlegter Preuß. 3 % Staatsanleihe. (Diese M 104,000 bilden das Vermächtnis des Hrn. Justizrat Riess und sind mit gesperrten Zinsen bei der Reichsbank hinterlegt.)					
Hofmannhaus.					
Grundstück .		300,000	00		
Gebäude . .	M 369,400.00				
Zugang durch 1909 vollzogene Umbauten	- 8,700 00	378,100	00		
		678,100	00		
hiervon ab Hypothek . .	M 90,000.00				
$^1/_2$ % Abschreibung auf Gebäude	- 1,890 50	91,890	50	586,209	50
ferner:					
Wert der Bibliothek und Gemälde, des Lagers von Zeitschriften usw am 1 12 1909		119,195	00		
Zugang im Jahre 1910		4,050	00		
		123,245	00		
ab 1 % Abschreibung .		1,232	45	122,012	55
Wert der Einrichtung im Hofmann-Hause am 1. 12 1909		15,259	00		
Zugang im Jahre 1910		48	00		
		15,307	00		
ab 10 % Abschreibung .		1,530	00	13,777	00
Summa . .		. . .		959,946	45

A. W. von Hofmann-Stiftung.

	M	₰	M	₰
Bestand am 1. Dezember 1909			49,225	00
Hierzu. Zinsen für das Jahr 1910			1,637	35
			50,862	35
Dieser Bestand ist vorhanden in:				
M 5,000 Deutsche $3^1/_2$ % Reichsanleihe .	4,993	75		
M 12,000 Deutsche 3 % Reichsanleihe . . .	11,372	10		
M 20,000 Preußische $3^1/_2$ % Staatsanleihe	20,467	80		
M 10,100 Berliner $3^1/_2$ % Pfandbriefe . . .	9,919	55		
(zum Anschaffungswerte)				
Guthaben beim Bankier	4,109	15	50,862	35

Dispositions-Fonds.

	M	*Pf*	*M*	*Pf*
Bestand am 1. Dezember 1909			1,887	80
Hierzu: Zinsen für 1910			65	00
			1,952	80
Dieser Bestand ist vorhanden in				
M 1000 Preuß. $3^1/_2$ % Konsols	942	50		
- 1000 Deutsche 3 % Reichsanleihe (zum Anschaffungswerte)	852	00		
Guthaben beim Bankier	158	30	1,952	80

Fonds der Deutschen Chemischen Gesellschaft für chemische Sammel-Literatur.

	M	*Pf*	*M*	*Pf*
Die Firma Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. hat *M* **60,000.00** in drei Jahresraten gestiftet und davon die erste Rate mit *M* **20,000.00** am 16. Dezember 1909 überwiesen				
Verausgabt wurden für				
Gehalt an den Vorsteher der Registrierabteilung für $^3/_4$ Jahr			5,550	00
Zahlung an denselben für Unkosten für $^3/_4$ Jahr			750	00
Zahlung für verschiedene Anschaffungen			969	50
Zahlung für Schenkungssteuer			1,000	00
			8,269	50
Vereinnahmt wurden für				
Zuwendung durch Verzicht auf eine Reise-Entschädigung	250	00		
Zinsen für 1910	535	65	785	65
Gesamt-Ausgabe			7,483	85
Es verbleibt demnach ein Bestand von			12,516	15
Dieser Bestand ist vorhanden in				
M 11,000.00 Preuß. $3^1/_2$ % Konsols (zum Anschaffungswerte)	10,422	05		
Guthaben beim Bankier	2,094	10	12,516	15
Das Inventar der Abteilung hat einen Wert von			879	00

Berlin, den 1. Dezember 1910.

Der Schatzmeister
J. F. Holtz.

Für die Richtigkeit.

Berlin, den 13. Dezember 1910.

Dr. **B. Genz.** Dr. **Ewald Sauer.** Dr. **Eugen Schobig.**

Genehmigt und vollzogen.

Berlin, den 14. Dezember 1910.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

H. Wichelhaus, Präsident — A. Bannow, Schriftführer

Die nachstehend verzeichneten außerordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. Dezember 1910 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder ubergetreten:

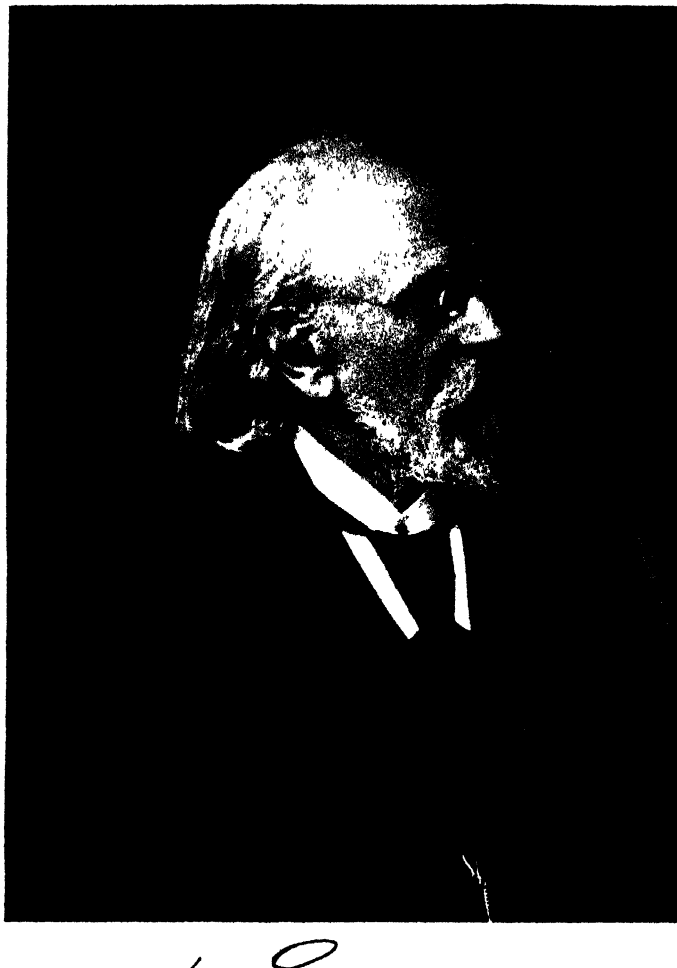
Ackermann, A., Straßburg i. E.
Ackermann, Dr. F., Charlottenburg.
Albert, Dr. K., Amoneburg bei Biebrich.
Alefeld, Dr. E., Berlin.
Allers, Dr. R., München.
Altwegg, H., Neuchâtel.
Ampola, Prof. Dr. G., Rom.
Angeli, Prof. Dr. A., Florenz.
Arndt, Dr. F., Kiel.
Aschkenasi, S., Leipzig.
Axhausen, Dr. W, Berlin.
Baden, Dr. P., Luxemburg.
Ballheimer, H., Tubingen.
Bamberger, S., Marburg.
Barthelmes, E., Rostock.
Bartholomäus, E., Marburg.
Bayer, Komm.-Rat F, Elberfeld.
Behncke, M., Gottingen.
Beniers, E., Straßburg i. E.
Berg, R., Ing., Loschwitz bei Dresden.
Berger, L., Buitenzorg.
Bernoulli, Dr. W., Mulhausen i. E.
Bezdzik, A., Wien.
Bindewald, M., Tübingen.
Bohm, W., Charlottenburg.
Bonini, Ing., C., Turin.
Bornwater, Dr. J., Soeterwoude.
Bowles, Dr. P., Heidelberg.
Brigl, P., Berlin.
Briner, Priv.-Doz. Dr. E., Genf.
Brinton, P., Minneapolis.
Brode, Dr. J., Kristiansand.
Brooks, B., Manila.
Bruck, Dr. W., Berlin-Schöneberg.
Bruns, Dr. E., Moskau.
Buttner, E., Tubingen.
Bugge, Dr. G., Hermsdorf b. Berlin.
Chapman, Dr. L., Oxford.
Cheshire, B., Zurich.
Chrzescinski, O., Straßburg i. E.
Cloetta, Prof. Dr. M, Zurich.
Czaplicki, St., Bern.
Dahm, A., Marburg.
Dannehl, Dr. H., Höchst a. M.
Delphin. Apotheker T., Stockholm.
Ditz, Priv.-Doz. Dr. H. Prag.
Dolgolenko, W., Moskau.
Dolitsch, G., Edinburgh.
Dorronsoro y Ueelatjeta, Prof. B., Granada.
Drozdowsky, H., Warschau.
Ducca, Dr A., Hackensack (N.J).
Eisner, Dr. F., Berlin.
Elvert, Dr. H., Tubingen.
Epstein, Dr. S., Jaice (Bosnien).
Erdmann, C., Waverley, Mass.
Evers, Dr. F., Dusseldorf.
Fels, G., Genf.
Fester, G., Munchen.
Fischbach, W., Kiel.
Fornet, Dr. A., Berlin.
Franck, Dr. W., Kiel.
Freudenberg, C., Berlin.
Frincke, W., Magdeburg.
Froboese, V., Berlin.
Frohnhäuser, L., Rheinberg.
Funke, A., Leipzig.
Gartenschläger, Dr. F., Elberfeld.
Gerlach, A., Kiel.
Göckel, Dr. H., Berlin.
Göller, H., Tubingen.

Göz, H., Tubingen.
Gorter, Dr. K.. Buitenzorg.
Graffenried. Dipl. Chem., Bern.
Greb, W., Freiburg i. Br.
Grigorieff, M., Zürich.
Gronewaldt, Dr W., Daber.
Grube, F.. Marburg.
Grun, R., Jena.
Gucci, Prof Dr. P.. Siena.
Guralski, Dr. S., Paris.
Haas, A.. Trichinopoly (Indien).
Hämel, F., Badisch-Rheinfelden.
Hanus, Prof. J.. Prag.
Hartmann, Dr. E., Leipzig.
Hasselbach. A., Marburg.
Hawley, H, Birmingham (Engl.).
Hecking, A., Tubingen
Herzbaum, A., Mulhausen. Els.
Herzenstein, A, Munchen.
Herzog, Dr. J., Steglitz-Dahlem.
Heubner, Prof Dr. W., Gottingen.
Heyde, R. von der, Geisenheim.
Heyden, Dr F. von der. Greifswald.
Hintikka. Ing.-Chem. S., Helsingfors.
Hirszowski, Dr A., Mülhausen.
Holzer, Rostock.
Hoffheinz, M., Gr. Lichterfelde.
Hofmann, Dr. F., Elberfeld.
Hofmann, K., Dresden-Plauen.
Holzach. P., Basel.
Holzapfel, Dr. J.. Berlin.
Homberger. A., Göttingen.
Huth, M., Halle a. S.
Iljin. Prof. Dr. M., St. Petersburg.
Iliovici, G., Berlin.
Issatschenko, B.. Straßburg i. E.
Jagelki, Dr. W., Duren (Rheinland).
Jakalo, A., Lemberg.
Jelagin, S., Karlsruhe.
Jorg, P., Marburg.
Jung, Dr. J., Munster i. W.
Kaltwasser, Dr. O., Dessau.
Kansky, E., Halensee-Berlin.
Kantscheff, Dr. W., Charlottenburg.
Kappelmeyer, P., Munchen.
Kárpáti, E., Göttingen.
Katz, Justizrat Dr. E., Berlin.
Kautzsch, K., Berlin.
Kay, Dr. F. W., Genf.
Keller, Prof. Dr., Charlottenburg.
Keller, Dr. O., St. Gallen.
Kempf, J., Marburg.
Kern, Dr. R., Rouen.
Klages, W., Kiel.
Kohler, Dr. H., Elberfeld.
Korner, A. H., Lund (Schweden).
Kotschau, R., Kiel.
Kohlhaas, Dr. J., Hochst a. M.
Koopal, Dr. S. A., Leiden.
Kozniewski, Dr. T., Krakau.
Krautz, L., Leiden.
Krebs, Dr. P., Kiel.
Kruger, O.. Marburg.
Krumhaar, H., Leipzig.
Kuhn, E., Osendorf b. Halle a. S.
Kupfer, O, Frankfurt a. M.
Kutscheroff, Dr. L., St. Petersburg.
Kyriakides, L. P., Urbana, Ill.
Kyropoulos. S., Leipzig.
Lampen, Ing.-Chem. A., Imatra, Finnland.
Landsberger, F., Charlottenburg.
Lecoq, L., Paris.
Lehmann, Dr. L., Charlottenburg.
Lenko, J., Graz.
Leuchs, O., Leipzig.

Lifschitz, I., Leipzig.
Löning, H., Tübingen.
Löwenstein, W., Berlin.
Lommel, O., Amani, Hafen Tanga, Deutsch-Ostafrika.
Maaß, W., Freiburg i. B.
Madsen, J., Hannover.
Marx, Dr. K., Dessau.
Maywald, J. F., New-York.
Medicus, F., Würzburg.
Meyer, Dr. R., Bensheim.
Michaelis, Prof. Dr. L., Berlin.
Moissan, Prof. L., Paris.
Mouly, Paris.
Müller, Dr. R., Eilenburg.
Naumann, Dr. W., Leipzig-Lindenau.
Neckel, W., Rostock.
Neidlinger, S., Galeshuug, Ill.
Nishizawa, Dr. Y., Tokyo.
Nöther, A., Erlangen.
Normann, Dr. W., Herford (Westfalen).
Ohl, Dr. H., Görlitz.
Oppenheim, K., Kiel.
Owens, Prof. W. G., Lewisburg, U. S. A.
Parravano, Dr. N., Rom.
Peski jr., A. J. van, Rotterdam.
Peters, C., Atzgersdorf bei Wien.
Petersen, Dr. I., Kiel.
Pfaffendorf, W., Marburg a. L.
Pfeiffer, Dr. S., Grenzach (Baden).
Pincussohn, Dr. L., Charlottenburg.
Pisovschi, Dr. J., Genf.
Plohn, R., Halensee.
Pooth, P., Köln-Ehrenfeld.
Potschiwanscheg, J., Graz.
Quitmann, E., München.
Rakowsky, E., Moskau.
Rakusin, M. A., St. Petersburg.
Reddelien, Dr. G., Leipzig.
Reimann, F. A., München.
Renning, J., München.
Retzlaff, Dr. F., Neuenahr.
Riedel, Dr. A., Halle a. S.
Riedl von Riedenstein, E., Kiel.
Rießer, Dr. O., Königsberg i. Pr.
Risse, F., Rostock.
Robinson, C. S., Ann Arbor.
Rodionow, W., Moskau-Chamowniki.
Rollhauser, H., Marburg.
Rosenthal, L., Bernburg.
Roy, C. S., Jena.
Ruthing, A., Tübingen.
Sachs, Dr. F., Berlin.
Salway, Dr. A. H., Ilford, Essex.
Sasaku, Dr., Berlin.
Sasse, Dr. E., Fürstenwalde.
Schalamberidse, M., Leipzig.
Schestakoff, Dr. P. J., St. Petersburg.
Scheuble, Dr. R., Tribuswinkel (Niederösterr.).
Schmidt, R., Göttingen.
Schorlemmer, K., Worms.
Schülke, Dr. K., Trittau (Holst.).
Schüler, J., Kaltbach b. Schwyz.
Schütz, F., Marburg.
Schwerin, Dr. Graf B., Frankfurt a. M.
Serb, O., Charkow (Russl.).
Seydel, K., Kiel.
Shibata, Dr. Y., Tokyo (Japan).
Söll, Dr. J., Königsberg i. Pr.
Spannagel, H., Heidelberg.
Spence, Dr. D., Akron (Ohio).
Stefanowski, L., Zürich.
Steinle, Dr. R., Königsberg i. Pr.
Steřba, Dr. J., Prag.
Steudel, Prof. Dr. H., Charlottenburg.

Stillich, Dr. O., Crefeld.
Stoltzenberg, H., Halle a. S.
Straub, F., Pavia.
Strauss, K., Leipzig.
Supf, Dr. F., Stadlau b. Wien.
Suwa, Dr. A., Berlin.
Szatmary, Dr. L. von, Budapest.
Thiele, K., Schöneberg-Berlin.
Thomson, Dr. D., Strathaven (Schottland).
Ungar, A., Zürich.
Vermeulen, J., Amsterdam.
Vetter, H., Dipl.-Ing., Munchen.
Vogt, W., Marburg.
Voigt, K., Leipzig.
Volk, W., Marburg.
Volkmann, Dr. K. Th., Dusseldorf.
Wanscheidt, A., St. Petersburg.
Warth, C., Charlottenburg.
Waser-Syz, E., Zürich.
Weber, Dr. F., Tübingen.
Wecker, E., München.
Weidel, A., Jena.
Weidner, E., Leipzig-Stötteritz.
Weißpfennig, G., Marburg.
Weld, F. C., Lowell (Mass).
Weller, Dr. A., Zabrze.
Whiteley, M. A., London.
Wicke, O., Marburg.
Wilcke, Dr. R., Ammendorf bei Halle a. S.
Willer, H., Tübingen.
Wilson, Dr. J. H., Easton. (U. S. A.)
Wingenroth, H., Kiel.
Winkler, H., Leipzig.
Wunder, L., Bieberstein b. Fulda.
Wurl, Dr. E., Berlin.
Zanetti, Prof. Dr. C., Bologna.
Zechmeister, L., Zürich.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Straße 26.



EMIL ERLENMEYER.

Welchem Naturforscher, welchem Mediziner wäre der Name Erlenmeyer nicht bekannt! Weiß er auch nichts von den großen Verdiensten, welche sich Erlenmeyer um den Ausbau unserer chemischen Theorie erworben hat, so hat er doch den Namen sicher in Verbindung mit dem für so viele Zwecke fast unentbehrlichen Glasgefäß gehört, welches sich als Erlenmeyer-Kolben die Welt erobert hat. Wenn diese Erfindung den Namen Erlenmeyer auch bei Nichtchemikern populär gemacht hat, so sind doch seine zahlreichen, mit peinlicher Sorgfalt ausgeführten Arbeiten allein maßgebend für seine Beurteilung als Fachmann. Diese haben denn auch vollste Anerkennung gefunden[1]), nicht zum wenigsten durch seine Ernennung zum Vizepräsidenten 1874 und 1889 zum Präsidenten unserer Gesellschaft, der er als eines der ersten Mitglieder angehört hat.

Erlenmeyer wurde am 28. Juni 1825 in Wehen bei Wiesbaden als Sohn des evangelischen Dekans Dr. Friedrich Erlenmeyer geboren. Im Alter von 10 Jahren wurde er zur Erlernung der alten Sprachen auf das Pädagogium in Wiesbaden geschickt; 4 Jahre später erhielt er von einem protestantischen Vikar Zickendraht und einem katholischen Kaplan Werner im elterlichen Hause den Vorbereitungs-Unterricht für das Maturitätsexamen, das er am Gymnasium in Weilbach 1845 glücklich bestand. In der Absicht, Medizin zu studieren, bezog er die Universität Gießen. Dort begeisterten ihn aber Liebigs Vorlesungen derart, daß er nach wenigen Monaten schon entschlossen war, sich als Chemiker auszubilden. Im Sommersemester 1846 ging er auf ein Jahr nach Heidelberg, um Physik, Botanik und Mineralogie bei Jolly, Bischof und Leonhardt zu hören. Er trat dort der Burschenschaft Teutonia bei und schloß mit Victor Scheffel, Sandberger, Diruf u. a. Freundschaft. 1847 kehrte er wieder

[1]) A. Lipp hat in einem längeren Nekrolog die Verdienste seines Lehrers und Vorgängers gewürdigt.

nach Gießen zurück. Es gelang ihm aber nicht, in Liebigs Laboratorium einen Arbeitsplatz zu bekommen. Da der Zudrang der Chemiker sich dort von Jahr zu Jahr steigerte, hatte Liebig in dem Nebenbau eines ihm gehörenden Hauses auf dem Seltersberg ein sogenantes Filiallaboratorium errichtet und dieses der Leitung H. Wills unterstellt. Dort konnte Erlenmeyer unterkommen. Bereits nach einem Semester erhielt er eine Assistentenstelle und hatte die Aufsicht über 14 Studierende, die meist älter waren als er. Das »Assistentchen« wußte aber trotz seiner Jugend sich Achtung zu verschaffen. Ein Beispiel möge seine erste Lehrtätigkeit beleuchten. Einige leichtsinnige Praktikanten ließen sich bei der qualitativen Analyse von einem gewandten Kommilitonen die Resultate sagen, ohne selbst die vorgeschriebenen Reaktionen auszuführen. Wie Erlenmeyer dieses bemerkte, gab er dem einen eine Kupfervitriollösung, den anderen hingegen eine Indigolösung. Als sie diese Flüssigkeit als Kupfervitriollösung erklärten, konnte er ihre falschen Angaben feststellen und sie dazu überreden, von nun an selbständig die ihnen gegebenen Aufgaben zu lösen. Will fand an dem jungen energischen Dozenten ein solches Gefallen, daß er ihm riet, die akademische Laufbahn zu ergreifen. Erlenmeyer hatte aber neben vier Schwestern noch drei Brüder, die studieren wollten; so vermochte er seinen Wunsch nicht durchzusetzen. Nachdem er kurze Zeit Assistent bei Fresenius gewesen war, unterzog er sich in Nassau dem pharmazeutischen Staatsexamen. Mit Unterstützung der Verwandten seiner Mutter, einer geborenen Hanegroth aus Siegen, konnte er sich 1849 eine Apotheke in Katzenellenbogen kaufen, die er aber nur ein Jahr behielt. 1850 promovierte er in Gießen, vermählte sich mit Auguste Hengstenberg, einer Apothekerstochter aus Iserlohn und erwarb sich eine Apotheke in Wiesbaden. Durch Einführung verschiedener pharmazeutischer und chemischer Präparate verstand er den Wert seines Besitzes zu steigern. Die Lust am Dozieren veranlaßte ihn gleichzeitig, an der dortigen Handels- und Gewerbeschule Chemieunterricht zu erteilen.

Als ihm genügende Mittel zur Verfügung standen, verkaufte er 1855 die Apotheke und zog nach Heidelberg, um sich ganz seinem Lieblingsfache zu widmen. Er wandelte einen in der Karpfengasse Nr. 6 gelegenen Schuppen in ein Laboratorium um, in dem er anfangs Untersuchungen für Fabriken ausführte. Als Sachverständiger hatte er mehrfach Gelegenheit, Frankreich und England zu besuchen und sich mit industriellen Betrieben vertraut zu machen. Im Zusammenhang damit steht seine Habilitationsschrift »Über die Darstellung des unter dem Namen Superphosphat bekannten künstlichen

Düngers«. Bei diesen Untersuchungen erhielt er verschiedene schön krystallisierende Präparate, die Bunsen lebhaft interessierten. Am 1. Mai 1857 wurde Erlenmeyer Privatdozent. Kurz vorher hatte sich auch der 27-jährige Kekulé in Heidelberg als Dozent niedergelassen und ein einfenstriges Zimmer mit daran anstoßender Küche in der westlichen Hauptstraße als Privatlaboratorium eingerichtet. Ein daneben befindliches kleines Zimmer diente als Auditorium. Zu den ersten Zuhörern Kekulés gehörten Ad. von Baeyer, Butlerow und Erlenmeyer. Nach privaten Mitteilungen von A. v. Baeyer entwickelte dort Kekulé sein neues System mit hinreißender Beredsamkeit in Vorträgen die sich durch Klarheit und Eleganz auszeichneten. Erlenmeyer war, wie Kekulé ihm gegenüber später des öfteren betont hat, einer der ersten, welcher sich in die neue Betrachtungsweise hineinfand und sie, seinem Temperament entsprechend, mit größtem Eifer weiter zu entwickeln strebte. Nachdem Kekulé 1859 einem Ruf nach Gent gefolgt war und Bunsen sein Interesse an der Synthese der Kohlenstoffverbindungen verloren hatte, wurde Erlenmeyers Laboratorium die eigentliche Pflegestätte der organischen Chemie in Heidelberg. Am meisten war es von Russen besucht. So kam es, daß Erlenmeyer 1865 der russische St. Annaorden verliehen wurde. Die Universität ernannte ihn am 28. März 1863 zum außerordentlichen Professor. Sein Wunsch nach einem umfassenderen und erfolgreicheren Wirkungskreis erfüllte sich durch die am 1. Oktober 1868 erfolgte Berufung an die neu errichtete Polytechnische Schule in München, wo er als erster Vertreter der allgemeinen Chemie sich um die Einrichtung des lange Zeit mustergültigen Laboratoriums und um die Organisation des chemischen Unterrichts große Verdienste erwarb. In seiner neuen Stellung entwickelte Erlenmeyer eine ganz enorme Tätigkeit, und es war staunenswert, wieviel Zeit und Mühe er jedem einzelnen Praktikanten und ganz besonders den Anfängern widmete. Infolge seines Übereifers und, wie es scheint, auch infolge der klimatischen Verhältnisse wurde er öfters von neuralgischen Schmerzen geplagt. Später ergriff ihn auch Mißmut über das langsame Fortschreiten seiner wissenschaftlichen Untersuchungen. Da den technischen Hochschulen damals das Promotionsrecht noch nicht erteilt war, so siedelten viele der Praktikanten, wenn sie dort eine gründliche Ausbildung genossen hatten, zur Anfertigung ihrer Dissertationsarbeiten an eine Universität über. Um sich Ruhe und Erholung zu verschaffen, erwarb sich Erlenmeyer 1877 eine Villa in Tutzing am Starnberger See. Für die Studienjahre 1877—1880 wurde er zum Direktor der Hochschule ernannt, mußte aber mit Rücksicht auf seine Gesundheitsverhältnisse um Enthebung von dieser

Ehrenstelle nachsuchen. Aus Angst, er könne seine Berufspflichten nicht mehr in befriedigender Weise erfüllen, ließ er sich in den Ruhestand versetzen. Am 10. März 1883 wurde er von seiner großen Schülerschar feierlich verabschiedet. Von München zog er nach Frankfurt a. M. 1885 siedelte er nach Wiesbaden über, um nach Jahresfrist wieder nach Frankfurt zurückzukehren, wo er in dem von ihm selbst eingerichteten Laboratorium seines ehemaligen Schülers Belli arbeitete. Für seine 1893 erfolgte Niederlassung in Aschaffenburg war bestimmend, daß dort sein Schwiegersohn Hermann Dingler als Professor der Botanik mit seiner Familie wohnte, und daß der Schreiber dieser Zeilen ihm Gelegenheit bieten konnte, in dem allerdings nur bescheidenen Ansprüchen genügenden Laboratorium der jetzt aufgelösten forstlichen Hochschule sich weiter zu beschäftigen. Er arbeitete dort, bis 1897 seine Frau starb. Seine vorletzte Publikation »Zur Geschichte der isomeren Bromzimtsäuren und Zimtsäuren« widmete er als Sonderabdruck der Annalen Bd. 287 seinen Schülern und Freunden, die in Aschaffenburg seinen 70. Geburtstag feierten und ihm durch seinen Nachfolger Wilhelm von Miller sein von Ferdinand von Miller meisterlich geschaffenes Reliefbild überreichten. Festlich gestaltete sich sein 80. Geburtstag. Die Technische Hochschule München verlieh ihm das Ehrendiplom eines Doktors der technischen Wissenschaften, die Naturwissenschaftlich-mathematische Fakultät der Universität Heidelberg ernannte ihn zum Ehrendoktor, als Ehrenmitglied erklärten ihn die Münchener Chemische Gesellschaft und der Aschaffenburger Naturwissenschaftliche Verein. Unter den verschiedenen Glückwunschschreiben sei die von E. Buchner verfaßte Adresse der Deutschen Chemischen Gesellschaft[1]) besonders hervorgehoben. Erlenmeyer hatte ein glückliches Alter, bewundernswert war sein gutes Gedächtnis und sein vorzüglicher Humor; leider konnte er in den letzten Jahren sein Interesse an der Wissenschaft wegen seines Augenleidens nicht mehr in gewünschter Weise befriedigen. Schmerzlos verschied er am 22. Januar 1909. Seinem Wunsche gemäß und entsprechend seiner Lebensanschauung ist seine Leiche in aller Stille den Flammen des Krematoriums in Heidelberg übergeben worden.

Im Nachfolgenden soll versucht werden, Erlenmeyers Bedeutung als Lehrer, Schriftsteller und Forscher zu würdigen.

Erlenmeyers Vortrag war nicht gerade fließend, er wirkte aber durch seine Lebhaftigkeit und Begeisterung äußerst fesselnd. Er suchte nicht durch glänzenden Periodenbau oder durch ein Übermaß

[1]) Diese Berichte **38**, 2417 [1905].

blendender Experimente zu imponieren; dagegen wußte er, durch einfache, wohl vorbereitete Versuche, sowie durch klare Definitionen verbunden mit historischen und kritischen Erläuterungen seine Hörer zu überzeugen.

Bei wissenschaftlichen Versammlungen verstand er durch eine treffende oder sarkastische Bemerkung und durch gelegentliche Witze und Wortspiele eine abgeflaute Diskussion neu zu beleben oder rasch zum Abschluß zu bringen. Auf den Naturforscherversammlungen war er deshalb ein gern gesehener Gast, um den sich schnell eine fröhliche Tafelrunde sammelte. Seine Kritik verschnupfte zuweilen seine Kollegen, sie trugen es ihm aber nicht nach, da seine wohlwollende Gesinnung bekannt war.

In den ersten Jahren seiner Tätigkeit in München wurden seine Vorlesungen nicht selten von den Studierenden der Universität belegt, an der Liebig der dualistischen und Volhard noch der Typentheorie huldigte. Hervorragend war er im praktischen Laboratoriumsunterricht. Wie hoch er diesen einschätzte, das beweist seine Akademierede »Aufgaben des chemischen Unterrichts gegenüber den Anforderungen der Wissenschaft und Technik«. (München 1871.) Dementsprechend nahm er den lebhaftesten Anteil an allen Vorgängen im Laboratorium und suchte durch beständiges Examinieren die Schüler zum Denken und Beobachten anzuregen. Die Analysen, sowie die präparativen Arbeiten mußten unter Vermeidung aller schablonenmäßigen Hilfsmittel kritisch und selbständig ausgeführt werden. Der Anfänger durfte nicht gleich mit der Aufsuchung ihm unbekannter Stoffe beginnen, sondern sollte nach einer von Erlenmeyer abgefaßten Anleitung erst einzelne Reaktionen ausführen und die Bedingungen kennen lernen, welche zu erfüllen sind, um diesen oder jenen Körper vollständig aus seiner Lösung auszuscheiden und ihn von anderen zu trennen. Daran knüpften sich eine Reihe von Fragen, deren schriftliche Beantwortung korrigiert wurde. Diese Anleitung ging von der Technischen Hochschule durch den mit Erlenmeyer befreundeten Volhard auf die Universität über und bildete die Grundlage der von Clemens Zimmermann, sowie von H. von Pechmann bearbeiteten Einführungen zum praktischen Arbeiten. Auch der Fertigkeitsunterricht kam in Erlenmeyers Laboratorium nicht zu kurz. Die zusammengestellten Apparate wurden vor dem Gebrauch mit kritischen Augen besichtigt; eine gewisse Geschicklichkeit im Glasblasen — man konnte dies bei dem Faktotum Renner erlernen — mußte sich jeder Praktikant aneignen. Peinliche Ordnung und Reinlichkeit herrschte in den Arbeitssälen. Wer sich gegen die bekannt gegebenen Verordnungen verging, mußte eine Geldstrafe bezahlen;

meist traf den Übeltäter noch dazu ein vernichtender Blick des Meisters, oder er mußte den lauten Ausdruck des höchsten Mißfallens über sich ergehen lassen. Eine ergötzliche Episode findet sich in Kilianis Nachruf[1]). Diese Erziehungs- und Unterrichtsmethode paßte natürlich nicht jedem; wer aber erkannte, wie gut sie gemeint war und wie schnell sie wirkte, der war bald seinem Lehrer mit Liebe und Verehrung zugetan.

Für den richtigen Betrieb des chemischen Unterrichts in den Mittelschulen sorgte Erlenmeyer dadurch, daß er für die Lehramtskandidaten wöchentlich zweistündige Übungen in Experimentalvorträgen einführte. Sein Interesse an der Ausbildung der Chemiker hat er schon 1862 als Privatdozent in seiner Abhandlung »Der technische Chemiker« und noch in seinem Ruhestande in der Schrift »Bemerkungen über Examina und Ausbildung der technischen Chemiker«, Heidelberg 1898, bekundet. In der schon erwähnten Akademierede spricht Erlenmeyer für die Gleichberechtigung der technischen Hochschulen mit den Universitäten. Seiner Ansicht nach bestehen die Aufgaben und Ziele des chemischen Unterrichts an beiden Anstalten darin, wissenschaftliche Forscher und Entdecker heranzubilden.

Im Jahre 1870 wurde Erlenmeyer zum außerordentlichen, 1873 zum ordentlichen Mitglied der Kgl. bayr. Akademie der Wissenschaften ernannt. Als solches verfaßte er die Denkschrift »Einfluß Liebigs auf die Entwicklung der reinen Chemie«, München 1874.

Vor etwa fünfzig Jahren waren die von Justus Liebig, Friedr. Wöhler und Hermann Kopp redigierten »Annalen der Chemie und Pharmazie« in Deutschland dasjenige Organ, welches die gediegensten Originalarbeiten brachte. Es hatte aber den großen Fehler, daß oft recht lange Zeit verstrich, bis der mit allzu peinlicher Gründlichkeit besorgte Einlauf zur Veröffentlichung gelangte. Dem allgemein gefühlten Bedürfnis nach rascherer Publikation wollte Erlenmeyer durch die 1859 von ihm begründete »Zeitschrift für Chemie und Pharmazie« entgegenkommen. Sie sollte wie die »Annales de Chimie et de Physique« den Einlauf kürzerer Abhandlungen in monatlich zweimal erscheinenden Heften rasch erledigen und zugleich Referate aus anderen Zeitschriften bringen. An diese knüpfte Erlenmeyer nicht selten kritische Bemerkungen, die zwar auf die Wissenschaft fördernd, für das Unternehmen und den Kritiker nachteilig wirkten. Die ersten Bände redigierte Erlenmeyer zusammen mit Lewinstein, dann wurde er alleiniger Herausgeber; 1868 übergab er die Schriftleitung den drei Göttinger Dozenten Hübner, Fittig

[1]) Ztschr. f. angew. Chem. **22**, 481.

und Beilstein, denen sich 1867 noch Lossen und Birnbaum beigesellten. Die Zeitschrift ging 1872 ein, nachdem seit der Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Redaktion der »Berichte« für rasche Veröffentlichung der eingesandten Mitteilungen sorgte und auch kurze Referate aus anderen Zeitschriften und Gesellschaften schleunigst übermittelte.

Seit dem Jahre 1871 besorgten Erlenmeyer und Volhard die ihnen von Liebig übertragenen Redaktionsgeschäfte der Annalen.

Als Erlenmeyer das wissenschaftliche Forschungsgebiet betrat, herrschte noch die Typentheorie. Da ihre Sterilität von Jahr zu Jahr ersichtlicher wurde, trat eine Partei auf, die eine Umformung der bisherigen Anschauungen für dringend nötig erachtete. Auf einem 1862 von Kekulé nach Karlsruhe berufenen internationalen Chemikerkongreß versuchte man vergebens, eine Einigung der schroff einander gegenüber stehenden Meinungen herbeizuführen. Erlenmeyer stand in der vordersten Reihe der Verfechter der neuen Ideen. Als O. Erdmann in seinem Werke »Über das Studium der Chemie«, Leipzig 1861, von einer übermütigen Spekulation sprach, die Hypothese auf Hypothese baue, wies Erlenmeyer in einem Aufsatz »Über die Theorie der Chemie« darauf hin, daß Daltons Theorie nur das Gesetz der konstanten Proportionen befriedigend erkläre, das Gesetz der multiplen Proportionen aber erst dann, wenn man mit G. C. Foster annimmt, daß in jedem Atom eine unveränderliche Anzahl von Affinitäten enthalten ist, und daß nicht allein die Affinitäten ungleichartiger, sondern auch diejenigen gleicher Atome mit einander in Verbindung treten können (Kekulé). Dabei habe man nach Kekulé den Kohlenstoff als vieratomig, den Stickstoff nach Limpricht und Couper als fünfatomig anzusehen. Statt der üblichen Bezeichnungsweise »Atomigkeit« führte er das Wort »Wertigkeit« ein und für die neue Lehre gebrauchte er den Namen »Strukturchemie«. Seine Betrachtungen uber Atom, Molekül, Volumen, Sättigungskapazität und abnorme Dampfdichten gehören zu den besten literarischen Erscheinungen der chemischen Theorien. Durch ihre klare Darstellung und streng logische Entwicklung bieten sie heute noch eine genußreiche Lektüre. Sicher hat Erlenmeyer die geistigen Errungenschaften jener Zeit mächtig gefördert und in seinen Arbeiten konsequent durchgeführt. In diesem Sinne erneuerte die philosophische Fakultät der Universität Gießen am 14. März 1901 das 50 Jahre vorher erworbene Doktordiplom dem Forscher »qui experimentis et usu plurimum contulit ad probandam doctrinam structurae«.

Für seine theoretische und kritische Veranlagung mußte die Abfassung eines Lehrbuches, in dem die neue Lehre von der Valenz und

Atomverkettung die Grundlage der Systematik der Kohlenstoffverbindungen bilden sollte, einen besonderen Reiz ausüben. Der erste Band des Lehrbuches von Kekulé war 1861 erschienen — zu einer Zeit, wo der Kampf zwischen Strukturchemie und Typentheorie noch tobte; die erste Lieferung von Erlenmeyers Werk wurde 1864 herausgegeben, als der Sieg schon ziemlich entschieden war. Deshalb erwarb es sich viele Freunde, trotzdem man sich klar sein mußte, daß sein geplanter Umfang allzu gering veranschlagt war, wenn die verschiedenen Gebiete der organischen Chemie gleich den Monocarboniden behandelt werden sollten. Erlenmeyer erkannte zu spät, daß er sich damit eine große Last aufgeladen hatte, und suchte jüngere Kräfte zur Mitwirkung heranzuziehen. O. Hecht, R. Meyer, H. Goldschmidt und Buchka wurden seine Mitarbeiter; diese Maßnahme, deren sich auch Kekulé zur Fortführung seines Lehrbuchs bediente, war aber nicht ausreichend, um das in der Zwischenzeit riesig angewachsene Tatsachenmaterial in der für das Unternehmen erforderlichen kurzen Zeit zu bewältigen, und so teilte es mit dem Kekuléschen Lehrbuch das gleiche Schicksal, daß es unvollendet blieb.

Auf dem Gebiete der experimentellen Forschung beschäftigte sich Erlenmeyer als Privatdozent für Technologie, für die er sich zuerst habilitiert hatte, anfangs hauptsächlich mit unorganischer Chemie. In seiner ersten Abhandlung beschreibt er ein basisches Bleicyanid, dann folgen Abhandlungen über die Darstellung von Eisenchlorid, über Glasuren gemeiner Töpferwaren, über den Phosphorgehalt des Weißblechs und über die Bestimmung des Gehaltes der Blutlaugensalz-Schmelze. Infolge seiner Beziehungen zur Düngerindustrie hatte er Interesse an den Phosphaten. Hieraus entsprangen die Arbeiten über die Bildung von saurem Calciumphosphat, über das Sättigungsvermögen der Phosphorsäure, über die Extraktion der löslichen Phosphorsäure aus Superphosphaten und über das Zurückgehen der Phosphorsäure. — Später noch untersuchte er gemeinschaftlich mit E. Heinrich die Phosphate des Mangans, Eisens und Aluminiums. Mit Lewinstein stellte er fest, daß bei Einwirkung von Kohlensäure auf eine wäßrige Kaliummanganatlösung sich nicht nur Kaliumcarbonat bildet, sondern auch Braunstein abgeschieden wird. Auch eine titrimetrische Methode zur Bestimmung des Tonerde-Gehaltes in Aluminiumsulfaten wurde ausgearbeitet und ein dem Aphrosiderit ähnliches Chloritmineral analysiert. Die Halhydratwasser enthaltenden Salze sind nach Erlenmeyer nicht Neutralsalze im gewöhnlichen Sinne, sondern Verbindungen von zugleich saurer und basischer Natur. Wird das Halhydratwasser durch Salze ausgeschieden, so geschieht dies durch zweifache Neutralisation und Bildung eines Doppelsalzes, wie dies durch die Beziehung von Kieserit zum Kainit zum Ausdruck kommt.

Als St. Claire Deville und L. Troost gefunden hatten, daß die Dampfdichten verschiedener Verbindungen, besonders der Ammoniumsalze, kleiner sind als nach Avogadros Hypothese zu erwarten war, betont Erlenmeyer, daß die physikalische Bestimmung des Molekulargewichts auf Irrwege führen kann, wenn die chemische Erfahrung unbeachtet bleibt, und verficht dabei die später bestätigte Ansicht, daß die vieratomigen Phosphor- und Arsenmoleküle bei genügend hoher Temperatur, entsprechend den Erfahrungen beim Schwefel, in zweiatomige Moleküle gespalten werden können. Die abnorme Dampfdichte des Salmiaks erklärt er durch den schon bekannten Zerfall in Ammoniak und Salzsäure; ebenso weist er nach, daß Kalomel beim Verdampfen teilweise in Quecksilber und Sublimat zerfällt. Zu erwähnen ist noch eine Abhandlung über die Größe und den Wirkungswert des Eisenatoms.

Der Schwerpunkt von Erlenmeyers Betätigung liegt auf dem Gebiete der organischen Chemie. Sie beginnt mit theoretischen Erörterungen über die Konstitution von Äthan, Äthylen und Acetylen, über die Isomerie von organischen Verbindungen und mit einer großen Zahl kritischer Anmerkungen und Erläuterungen zu den Referaten der »Zeitschrift für Chemie und Pharmazie«. — Im Anfange der fünfziger Jahre suchten Berthelot, Wurtz, Kolbe u. a. die Natur des Glycerins aufzuklären, und man einigte sich schließlich dahin, daß man diese Substanz von dem dreifachen Wassertypus ableitete bezw. sie als dreiatomigen Alkohol erklärte. Es besaß also das Glycerin gleich der Phosphorsäure drei Hydroxylgruppen, und nach Erlenmeyer verhält sich das Glycerin zum Glycid wie die Orthophosphorsäure zur Metaphosphorsäure. Es kann seiner Meinung nach nur die eine Formel in Betracht kommen, bei der die drei Hydroxyle an drei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, da in der Regel (Glyoxylsäure und Mesoxalsäure ausgenommen) ein Kohlenstoffatom nur ein Hydroxyl zu fesseln vermag und demgemäß Alkohole, welche zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthalten, unter Wasserverlust in Aldehyde oder Ketone zerfallen. Wie verschiedene Forscher, insbesondere Kolbe, die mehratomigen Säuren, z. B. die Milchsäure, als hydroxylierte Fettsäuren auffaßten, so betrachtet Erlenmeyer die mehratomigen Alkohole als hydroxylierte einatomige Alkohole. Da Lautemann die Milchsäure durch Reduktion mit Jodwasserstoff in Propionsäure überführen konnte, so versuchte Erlenmeyer, das Glycerin mit Jodwasserstoff in Propylalkohol umzuwandeln. Er erhielt dabei erst einen schwarzen Körper, der beim Erhitzen unter Jodausscheidung Allyljodid lieferte, und er konnte nachweisen, daß dieses durch Jodwasserstoff nicht, wie Simpson annahm, in Propyljodid, sondern in Isopropyljodid umge-

wandelt wird. Er gelangte ferner dazu, aus Glycerin mit Phosphor und Jod direkt Isopropyljodid herzustellen. Dieses führte er durch feuchtes Silberoxyd in Isopropylalkohol über. Schließlich wies er nach, daß jener Alkohol, den Friedel kurz vorher durch Reduktion des Acetons gewonnen hatte, durch Oxydation wieder in Aceton zurückverwandelt werden kann.

Nach diesen Erfolgen behandelte er mit Wanklyn zusammen auch die sechsatomigen Alkohole Mannit und Dulcit mit Jodwasserstoff. Es entstand hierbei ein sekundäres Hexyljodid, das er in Hexylen und weiter in Hexylalkohol umwandelte. Aus diesem Alkohol konnte er durch Oxydation Methylbutylketon und dessen Spaltungsprodukte Essigsäure und Buttersäure herstellen. Hiermit war aber bewiesen, daß der Mannit und seine Derivate der normalen Hexanreihe angehören. Diese für die Natur der Kohlenhydrate wichtige Erkenntnis wurde später noch von Schorlemmer dadurch bestätigt, daß er durch Reduktion des Hexyljodids ein mit dem Dipropyl identisches Hexan darstellte.

Von größter Wichtigkeit ist Erlenmeyers Nachweis, daß der bei der geistigen Gärung auftretende Butyl- und Amylakohol nicht der normalen Reihe angehören. Er fand, daß der Gärungsbutylalkohol bei der Oxydation Isobutyraldehyd und Isobuttersäure liefert. Diese wurde 1863 von Kolbe als erste isomere Fettsäure vorausgesehen; ihre Synthese gelang Erlenmeyer durch Überführung des Isopropyljodids in das Cyanür. Unter Erlenmeyers Leitung führte Grünzweig eine eingehende Untersuchung über Buttersäuren verschiedenen Ursprungs aus, bei welcher unter anderem die Buttersäure des Johannisbrotes als Isobuttersäure erkannt und somit zum ersten Male als Naturprodukt nachgewiesen wurde. Ein anderer Schüler Erlenmeyers, O. Siegel, fand sie in der Wurzel von Arnica montana. Ob eine gelegentliche Beobachtung der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure richtig ist, erscheint zweifelhaft.

Zur Aufklärung des Gärungsamylalkohols liegt eine eingehende Untersuchung von Erlenmeyer und Hell über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs vor. Es wird zunächst der Gärungsbutylalkohol in Isobutyljodid und dieses mittels der Cyanmethode in Isopropylessigsäure umgewandelt, sodann deren Identität mit der Säure der Baldrianwurzel, sowie mit dem Oxydationsprodukt des optisch-inaktiven Amylalkohols festgestellt. Die Verfasser machen aber gleichzeitig darauf aufmerksam, daß sowohl im Baldrian wie unter den Oxydationsprodukten des Fuselöls und des Leucins neben dieser Säure noch die optisch-aktive Methyläthylessigsäure vorhanden ist. Dementsprechend erteilen sie dem aktiven Amylalkohol die ihm jetzt allgemein zuerkannte

Formel eines Methyläthylcarbin-carbinols. Die von Sieben und Rossi bereits beschriebene Normalvaleriansäure stellte Erlenmeyer durch Abbau der Capronsäure dar.

Lange Zeit und nach verschiedenen Richtungen hin beschäftigte sich Erlenmeyer mit den Hydroxy- und Amidofettsäuren. — Die Bezeichnung Hydroxylgruppe stammt von ihm. Ausgehend von Liebigs Ansicht über die Entstehung organischer Substanzen in den Pflanzen, hielt er es für wahrscheinlich, daß die Glykolsäure als ein Zwischenprodukt zwischen Oxalsäure und den höheren Pflanzensäuren auftrete. In der Tat gelang es ihm gemeinschaftlich mit Hoster, diese Säure im Safte unreifer Trauben nachzuweisen. Bei dieser Gelegenheit findet er ein Zwischenprodukt zwischen Glykolsäure und Glykolid, woraus er folgert, daß die bisher angenommene Formel des letzteren zu verdoppeln sei.

In einer Abhandlung »Über das Wasser als Oxydations- und Reduktionsmittel« zeigt Erlenmeyer, daß beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure die Glykolsäure in Formaldehyd und Ameisensäure, die Gärungsmilchsäure in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt. Er hält für wahrscheinlich, daß die α-Hydroxyfettsäuren bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst in Ameisensäure und Aldehyde bezw. Ketone zerlegt werden, und daß dann erst diese weiter zu Fettsäuren und die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydiert wird. Ferner schließt er, daß bei der Assimilation der Pflanzen die Kohlensäure als Hydroxyameisensäure durch Wasser unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Ameisensäure und diese weiter in Formaldehyd umgewandelt werde.

Eine ausführliche und experimentell kritische Arbeit liegt über Äthylenmilchsäure vor, die gemeinschaftlich mit A. Kayser, F. Fischer und A. Lipp ausgeführt wurde. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Äthylenchlorhydrin hatte Wislicenus 1863 das Äthylencyanhydrin und daraus weiter Äthylenmilchsäure erhalten. Er glaubte, ihre Nichtidentität mit der von Beilstein aus β-Jodpropionsäure dargestellten Hydracrylsäure nachgewiesen zu haben. Diese synthetische Äthylenmilchsäure sollte in geringer Menge auch im Fleischextrakt enthalten sein. Erlenmeyer erhielt aus Äthylenchlorhydrin nur Hydracrylsäure und konnte aus Fleichextrakt keine Äthylenmilchsäure isolieren. In seinem Festvortrag gelegentlich des 25-jährigen Bestehens der Deutschen Chemischen Gesellschaft gab Wislicenus zu, daß nur eine β-Oxypropionsäure existiert.

An diese Arbeit schließt sich eine Untersuchung über das Verhalten des acrylsauren Natriums gegen schmelzende Alkalien an, wobei als Spaltungsprodukte Ameisensäure und Essigsäure aufgefunden wurden.

Aus Phenylbrommilchsäure bezw. aus Phenylglycidsäure erhielt Glaser eine Verbindung, die er als Oxystyrol bezeichnete. Gleichzeitig und unabhängig von Ad. v. Baeyer zeigten Erlenmeyer und Lipp, daß diese Substanz mit dem von Radziszewski dargestellten Phenylacetaldehyd identisch ist. Diese Tatsache, sowie die Bildung des Acetophenons aus Dibromhydratropasäure und die Umwandlung des Vinylalkohols in Acetaldehyd erklärte Erlenmeyer durch die Annahme einer intramolekularen Atomverschiebung, indem er die nach ihm benannte Regel aufstellte, daß alle sekundären und tertiären Alkohole, in welchen die Carbinolgruppe mit dem benachbarten Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist, in Aldehyde bezw. Ketone übergehen. Von dieser Regel, die zur Erklärung vieler früher nicht deutbaren Umsetzungen herangezogen wurde, machen allerdings die von Claisen und W. Wislicenus dargestellten Oxymethylenverbindungeneine Ausnahme. In einer gleichzeitigen Abhandlung weist Erlenmeyer darauf hin, daß nicht die α- und β-, sondern erst die γ-Oxysäuren jene existenzfähigen Anhydride liefern, welche Fittig als Lactone bezeichnete. — Durch seine Beschäftigung mit Halogen- und Hydroxylsubstitutionsprodukten fetter Säuren, sowie mit den Halogen- und den Halogenhydroxyl-Additionsprodukten ungesättigter Säuren konnte Erlenmeyer in Bezug auf ihre Konstitution und ihr Verhalten allgemeine Gesichtspunkte aufstellen.

Gemeinschaftlich mit A. Schäffer studierte er 1859 die Wirkungsweise der verdünnten Schwefelsäure auf elastische tierische Gewebe, z. B. auf das Nackenband des Ochsen, und bestimmte die auftretenden Mengen von Leucin und Tyrosin. Die neutral reagierenden Aminosäuren faßte er als Ammoniumsalze und dementsprechend ihre Additionsprodukte, z. B. mit Silbernitrat, als eigentümliche Ammoniumdoppelsalze auf. Die aus Önantholammoniak, Blausäure und Salzsäure dargestellte Amidocaprylsäure wurde später gemeinschaftlich mit Sigel genauer untersucht. Die zuerst von Ad. Strecker ausgeführte Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak bei Gegenwart verdünnter Säuren studierte Erlenmeyer später gemeinschaftlich mit Passavant eingehender. Er zeigte, daß das sich zuerst bildende α-Amidopropionitril unter Abspaltung von Ammoniak in Imidopropionitril umwandelt, und daß hieraus sich weiter Hydrocyanaldin bildet, das nach längerem Stehen in Parahydrocyanaldin übergeht. Nach H. Strecker sollte hierbei noch eine Base entstehen, die als mit Amidopropionitril verunreinigte Imidoverbindung erkannt wurde. Zu erwähnen sind noch die Darstellung von Leucinsäure aus Valeraldehyd und Blausäure, die Darstellung von Isoserin aus Oxyacrylsäure und die Abhandlungen über das Leucinsäurenitril und über Succinimid.

Beim Erhitzen einer weingeistigen Lösung von Cyanamid mit Salmiak beobachtete Erlenmeyer die Bildung von Guanidinchlorhydrat; nach dieser Methode stellte er auch substituierte Guanidine, darunter das Methyluramin, dar; auch brachte er bei dieser Gelegenheit für Kreatin und Kreatinin Konstitutionsformeln in Vorschlag, die allgemein angenommen wurden.

Wir verdanken Erlenmeyer auch verbesserte Darstellungsmethoden verschiedener Präparate, so die Gewinnung des absoluten Alkohols, der Brenztraubensäure, (mit A. Kayser und F. Fischer) des Trimethylenbromids, (mit Bunte) des Äthylens und Äthylenglykols. Als Linde für die Eisfabrikation den Methyläther in Anwendung brachte, sorgte Erlenmeyer gemeinschaftlich mit Bunte und A. Kriechbaumer für dessen bequeme Herstellung. Bunte überwachte die Großdarstellung und füllte mit Linde in der Brauerei von Sedlmeier die erste Kältemaschine mit Methyläther. Bemerkenswert und von industrieller Bedeutung war Erlenmeyers Vorschlag, durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelbem Blutlaugensalz mit Natrium ein cyanatfreies Cyanalkalimetall herzustellen.

Wenn auch die Mehrzahl der Arbeiten Erlenmeyers dem Gebiete der aliphatischen Reihe angehören, so sind doch seine auf dem Gebiete der aromatischen Chemie ausgeführten Arbeiten von nicht geringerer Bedeutung. 1864 hatte Kekulé in seiner berühmten Ausführung über die Konstitution der aromatischen Verbindungen seine Benzolformel aufgestellt. Daraufhin erinnert Erlenmeyer an die Entstehung des Benzols aus Acetylen und hält es für wahrscheinlich, daß letzteres sich auch zu einem Diacetylen polymerisieren könne. Die von Berthelot gemachte Beobachtung, daß Weingeistdämpfe, durch glühende Röhren geleitet, neben Acetylen und Benzol auch Naphthalin liefern, deutet er derart, daß an die Stelle von zwei benachbarten Wasserstoffatomen des Benzols das hypothetische Diacetylen sich anlagert, und gibt dem Naphthalin die allbekannte Formel, deren Richtigkeit Graebe alsbald feststellte.

Über die von P. Griess 1858 entdeckten Azoverbindungen stellte u. a. auch Erlenmeyer theoretische Untersuchungen an und erörterte die in ihnen dem Stickstoff zukommende Rolle; die Diazokörper faßte er als Ammoniumsalze auf, in denen die drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom substituiert sind. Er vertrat damit eine Anschauung, die, ohne daß er es wußte, kurz vorher Strecker und Blomstrand kundgegeben hatten, und an der man auch heute noch festhält.

Eine für die Theorie der Benzolderivate wichtige Untersuchung hat auf Veranlassung Erlenmeyers E. Widnmann ausgeführt. Dieser wies nach, daß bei der Nitrierung der Benzoesäure nur drei und

nicht, wie Fittica gefunden haben wollte, sechs isomere Nitrobenzoesäuren entstehen. Im Anschluß an eine früher von Erlenmeyer gemachte Beobachtung über die Bildung von Chloranil aus Amidobenzoesäure stellte Widnmann fest, daß aus den drei isomeren Amidobenzoesäuren bei Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure ein Gemisch von Tri- und Tetrachlorchinon sich bildet.

1866 hatte Erlenmeyer die Ansicht ausgesprochen, das im Anethol und Eugenol enthaltene Radikal C_3H_5 sei Propenyl; 1876 klärte er gemeinschaftlich mit Wassermann endgültig die Konstitution des Eugenols auf, indem er nachwies, daß in demselben außer der ungesättigten Seitenkette noch eine Hydroxyl- und eine Methoxylgruppe in *ortho*-Stellung sich befinden; auch auf die Entstehung von Vanillin bei der Oxydation des Eugenols machte er aufmerksam. Die Gruppe C_3H_5 des Eugenols erkannte Tiemann als Allyl. Lebhaft beschäftigte sich Erlenmeyer mit der Frage über die Konstitution des Tyrosins. Vergebens suchte er bereits 1861, dieses wichtige Spaltungsprodukt der Eiweißstoffe durch Reduktion der Hippursäure zu erhalten. 1878 veranlaßte er Schäuffelen durch Einwirkung von Blausäure auf Anisaldehyd und Anishydramid die *p*-Methoxyphenylglykolsäure und die mit Tyrosin isomere *p*-Methoxyphenylamidoessigsäure darzustellen. Erst 1882 erreichte er mit A. Lipp das lange angestrebte Ziel. Das Ausgangsmaterial bildete der Phenylacetaldehyd. Dieser wurde mit Blausäure in das Oxynitril, dann in Aminonitril und weiter in Phenylalanin umgewandelt. Die *p*-Nitroverbindung dieser Substanz konnte durch Amidierung und Diazotierung in *p*-Oxyphenylalanin, d. h. in Tyrosin, umgewandelt werden. Gleichzeitig wird die hiermit isomere *p*-Amidophenylmilchsäure dargestellt und beschrieben.

Schon als Privatdozent und noch in seinem späten Alter beschäftigte sich Erlenmeyer mit der Zimtsäure. Er betrachtete ihr Studium als seine Domäne, konnte aber natürlich nicht verhindern, daß auch von anderer Seite dieses verlockende Gebiet mit großen Erfolgen betreten wurde. Unabhängig von Baeyer und ohne von dessen Arbeit zu wissen, gelang ihm fast gleichzeitig mit Baeyer die Synthese des Indigos aus *o*-Nitrophenylpropiolsäure. Gemeinschaftlich mit Alexejeff erhielt Erlenmeyer durch Reduktion der Zimtsäure eine wasserstoffreichere Säure, die er als Homotoluylsäure und später, nachdem er sich überzeugt hatte, daß die Zimtsäure als Phenylacrylsäure aufzufassen ist, als *β*-Phenylpropionsäure bezeichnete. Bei der Untersuchung der Zimtsäure stellte er als erster die Theorie der doppelten Bindung auf, gegenüber der von Glaser vertretenen Ansicht freier Affinitäten. Die verschiedenen Salze und Ester derselben hat er mit B. Tollens eingehend beschrieben. Er studierte

weiter die Additionsprodukte, welche die Zimtsäure und ihre Nitroderivate mit Chlor, Brom, Chlorjod und Halogenwasserstoffen liefern; gemeinschaftlich mit Stockmeier prüfte er auch das Verhalten der Phenylpropiolsäure gegen Bromwasserstoff. Durch das Studium der Bromzimtsäuren kam er nach der Entdeckung der Isozimtsäure durch Liebermann zu der Anschauung, daß die β-Bromzimtsäure zur α-Säure in einem ähnlichen Verhältnisse stehen müsse wie die Isozimtsäure zur Zimtsäure, und schließlich gelangte er zur Annahme der Existenz von vier isomeren Phenylacrylsäuren, deren Deutung heute noch Schwierigkeiten bereitet. In pietätvoller Weise hat Erlenmeyer jun., Regierungsrat und Professor an der Biologischen Reichsanstalt in Dahlem, diese Arbeit seines Vaters weiter fortgeführt.

Trotzdem Erlenmeyer den Aufschwung der chemischen und insbesondere der tinktoriellen Industrie miterlebte und bewunderte, wurde in seinem Laboratorium in dieser Richtung nicht gearbeitet; von ihm selbst liegt nur eine theoretische Betrachtung über die Konstitution von Methylenblau und ein Patent auf ein Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Rosanilin-Reihe vor.

Auf dem Gebiet der Biochemie bewegt sich eine mit von Planta ausgeführte Untersuchung über die den Rohrzucker invertierenden Enzyme im Bienenorganismus.

Die Laboratoriumspraxis verdankt dem praktischen Sinne Erlenmeyers neben dem bereits erwähnten Kolben einen Ofen für die Elementaranalyse und einen Ofen zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren.

Aschaffenburg.

M. Conrad.

Verzeichnis der von Erlenmeyer allein oder in Gemeinschaft mit anderen veröffentlichten Arbeiten.

1849. Erlenmeyer, Uber basisches Cyanblei. Journ. f. prakt. Chem. **48**, 356.
1856. — Über Darstellung von Eisenchlorid. N. Jahrb. f. Pharm. **5**, 3.
1857. — Über Bildung und Zusammensetzung des sogenannten sauren phosphorsauren Kalks. Habilitationsschrift, Heidelberg.
— Über die Glasur der Töpferwaren. Dinglers polyt. Journ. **144**, 390.
1858. — Über den Phosphorgehalt des Weißblechs. N. Jahrb. f. Pharm. **9**, 97.
1859. — Über die Bestimmung des Gehalts der Blutlaugensalz-Schmelze. Verhandl. des Naturw. Mediz. Vereins Heidelberg **1**, 169.
— und Schäffer, Ein experimentell kritischer Beitrag zur Kenntnis der Eiweißkörper. Ztschr. f. Chem. 315.
— — Önantholammoniak und Blausäure. Ebenda 341.

1860. — Über ein dem Aphrosiderit ähnliches Mineral. Ebenda 145.
— Über ein zweckmäßiges Reagensgestell. Ebenda 347.
— Über den sogenannten sauren phosphorsauren Kalk. Ebenda 351.
— und Clemm, Über den Ammoniakgehalt der Luft in Pferdeställen. Ebenda 52.
— und Lewinstein, Titrimetrische Bestimmung des Tonerdegehalts. Ebenda 572.
— — Einwirkung von Kohlensäure auf Kaliummanganat. Ebenda 392.
— und Clemm, Ist es möglich, den Peru-Guano durch inländische Düngemittel zu ersetzen? Landwirtschaftl. Korrespondenzblatt f. Baden.
1861. — Über verschiedene Formen des Jodkaliums. Ztschr. f. Chem. 544.
— Über Chloranil aus Amidobenzoesäure. Ebenda 674.
— Über die Spaltung der Hippursäure durch nascenten Wasserstoff. Ebenda 548.
— Über eine abgeänderte Betrachtungsweise der Alkohole. Ebenda 202.
— Über die Darstellung von Nitronaphthalin. Ebenda 298.
— Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin. Ebenda 362 und 673.
— Über das Leucinsäurenitril und die Aminosäuren der Glykolsäure-Reihe. Ann. d. Chem. 119, 117.
— und Lisenko, Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Mercaptan. Ztschr. f. Chem. 600.
— und Wanklyn, Über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Mannit. Ann. d. Chem. 135, 129.
1862. — Über die Theorie der Chemie. Ztschr. f. Chem. 18.
— Über das Studium der Chemie. Ebenda 17.
— Der technische Chemiker Ebenda 440.
— Über Darstellung von Jodwasserstoff und Gewinnung von Propyljodid. Ebenda 43.
— Über die Größe und den Wirkungswert des Eisenatoms. Ebenda 129.
— Über die Konstitution der Ozacetsäure. Ebenda 218.
— Über die dem Ammoniaktypus angehörigen organischen Säuren. Ebenda 232.
— Über die Maumenésche Methode der direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen. Ebenda 613.
und Wanklyn, Über die Konstitution des Melampyrins. Ebenda 64.
— und Lisenko, Über Äthylsulfacetsäure. Ebenda 134.
1863. — Über die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure. Ebenda 21.
— Betrachtungen über Äquivalent, Atom, Molekül und Volumen Ebenda 65, 97, 609, 650.
— Über die Konstitution der Milchsäure. Ebenda 98.
— Über die aus Zimtsäure durch nascenten Wasserstoff entstehende Säure. Ebenda 307.
— Über Propylverbindungen. Ann. d. Chem. 126, 305.
— Über die Atomigkeit des Eisens. Ztschr. f. Chem. 543.
— Über die Synthese des Leucins und der Leucinsäure. Ebenda 445.

— Über die sogenannten abnormen Dampfdichten. Ebenda 610.
— Über das Verhältnis der Kolbeschen Betrachtungsweise zur Typentheorie. Ebenda 728.
— Über die Darstellung von Kupferoxyd zur organischen Elementaranalyse. Ebenda 157.
— Zur Konstitution des Isodulcits. Ebenda 607.
— Zur Konstitution der Azoverbindungen. Ebenda 670.
— Zur Konstitution der Chrysaminsäure. Ebenda 665.

1864. — Hypothesen über chemische Isomerie und chemische Konstitution. Ebenda 1.
— Über die Konstitution der Diglykolsäure, Di- und Triglykolamidsäure. Ebenda 56.
— Über die Synthese der Milchsäure nach Lippmann. Ebenda 168.
— Über die Wirkung der Alkalimetalle auf Monochloressigsäure. Ebenda 46.
— Über die Dibromhomotoluylsäure. Ebenda 545.
— Über die Sättigungskapazität der Elemente. Ebenda 628.
— Zur chemischen Technik. Ebenda 630.
— Studien über das Glycerin in seinen Eigenschaften als mehratomiger Alkohol. Ebenda 642.
— Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs. Ann. d. Chem. **131**, 124.
— Oxalsäure-Reinigung. Ztschr. f. Chem. 120.
— Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen. Ebenda 638.

1865. — Über einige Eigentümlichkeiten in dem Verhalten des Amylens. Ztschr. f. Chem. 319.
— Über die Bildung des Distyrols. Ann. d. Chem. **135**, 122.
— und Wanklyn, Über das β-Hexyljodid und seine Derivate. Ebenda **135**, 129.

1866. — Über die mutmaßliche Ursache der Isomerie einiger Paare von Verbindungen, welche zwei Atome Kohlenstoff enthalten. Heidelberger Jahrb. 247.
— Studien über die sogenannten aromatischen Säuren. Ann. d. Chem. **137**, 327.
— Über einen Gasofen für die Elementaranalyse und einen Apparat zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren. Ebenda **139**, 70.
— Studien über den Prozeß der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin. Ebenda **239**, 211.
— und Buliginsky, Über die Oxydation von Cuminol und Cymol. Ebenda **140**, 137.
— Über das Verhalten des Nelkenöls und Anisöls gegen Jodwasserstoff. Ztschr. f. Chem. 430, 475.
— Über das Vorkommen der Glykolsäure im Pflanzenreich. Ebenda 639.

1867. — Über die Dicarbonsäure aus dem Äthylidenchlorid. Ann. d. Chem. **145**, 365.

— Über die relative Konstitution der Fleischbasen und die einfachste Synthese des Guanidins. Ebenda 146, 258.

1868. — und Gutsch, Ameisensäure aus Oxalsäure. Ztschr. f. Chem. 348.

1869. — Über die Analogie der sauren schwefligsauren mit den ameisensauren Salzen und die Konstitution des Tannins. Jahrb. Heidelberg.

— Über den Schmelzpunkt und die relative Konstitution des Succinimids. Ztschr. f. Chem. 177.

— Über das Halhydratwasser. Diese Berichte 2, 289.

1870. — Über die Synthese substituierter Guanidine. Ebenda 3, 896.

— Über die Säuren, welche bei der Oxydation des Gärungsbutylalkohols entstehen. Ebenda 3, 897.

— Über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs. Ebenda 3, 899.

— und Schneider, Einfache Bildungsweise der Acrylsäure. Ebenda 3, 339.

1871. — Darstellung von absolutem Alkohol. Ann. d. Chem. 160, 249.

— Löslichkeit von Zinksalz der Fleischmilchsäure. Ebenda 158, 262.

— Methylierte Isäthionsäure. Ebenda 158, 260.

— und Hell, Uber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs. Ebenda 160, 257.

1872. — Über Alkoholbildung aus Äther und Ätherbildung aus Alkohol. Ebenda 162, 373.

— Über Äthylschwefelsäure. Ebenda 162, 382.

— und Grünzweig, Uber Buttersäuren verschiedenen Ursprungs. Ebenda 162, 193.

1873. — Über das Zurückgehen der Phosphorsäure in Superphosphat. Münch. Akad. Ber.

— und Bunte, Darstellung von Athylen und Äthanbromür. Ann. d. d. Chem. 168, 64.

1874. —, Sigel und Belli, Über die Oxydation von Buttersäure, Capronsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure durch Salpetersäure. Diese Berichte 7, 696; Ann. d. Chem. 180, 207.

— und Sigel, Über Amidocaprylsäure und Hydroxycaprylsäure. Diese Berichte 7, 697, 1208; Ann. d. Chem. 177, 102, 176, 341.

— und Kriechbaumer, Über die Darstellung des Methyläthers. Diese Berichte 7, 699.

— Über die relative Konstitution der Diazoverbindungen. Ebenda 7, 1110.

— und v. Planta, Über die den Rohrzucker invertierenden Enzyme im Bienenorganismus. N. Repert. Pharm. 286, 10.

1875. — und Widnmann, Zur Kenntnis der Nitrobenzoesäure. Diese Berichte 8, 392; Ann. d. Chem. 193, 202.

— und Carl, Über Isäthionsäure. N. Repert. Pharm. 28, 428.

— Über ungeformte Fermente. Münch. Akad. Ber. 5, 82.

— und Wassermann, Über die relative Konstitution des Eugenols. Ann. d. Chem. 179, 366.

1876. — Über Vanillinbildung aus Eugenol. Diese Berichte **9**, 273.
— Wahrscheinliche Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen. Ebenda **9**, 278.
— Über die Extraktion der sogen. löslichen Phosphorsäure aus Superphosphat. Ebenda **9**, 1839.
— Einfache Darstellung von Cyanalkalimetall. Ebenda **9**, 1840.
— Normalvaleriansäure aus Normalcapronsäure. Ebenda **9**, 1840.
— Über eine merkwürdige Umwandlung von Normalbuttersäure in Isobuttersäure. Ann. d. Chem. **181**, 126.

1877. — Über die Konstitution des Radikals C_3H_5 in dem Eugenol und Anethol, Diese Berichte **10**, 628.
— Notizen (Wasser als Oxydations- und Reduktionsmittel, Oxydation der Hydroxyfettsäuren, Halogensubstitutionsprodukte der Fettsäuren, Oxydation der Fettsäuren). Ebenda **10**, 634.
— Studien über phosphorsaure Salze. Ann. d. Chem. **190**, 189.
— und Heinrich, Über Manganphosphate. Ebenda **190**, 191; **194**, 176.
— Über das Verhalten des acrylsauren Natrons gegen alkalische Basen. Ebenda **191**, 376; diese Berichte **11**, 806.
— Zur Geschichte der Äthylenmilchsäure. Ann. d. Chem. **191**, 261.

1878. — Über die Darstellung des Äthylens und einiger Äthenverbindungen. Ebenda **192**, 244.
— Einwirkung von Ammoniak auf Blausäure und Aldehyd. Diese Berichte **11**, 149.
— Polymerisation von zimtsaurem Äthyl. Ebenda **11**, 150.
— und Widnmann, Über isomere Nitro- und Amidobenzoesäuren. Ann. d. Chem. **193**, 202.

1879. — Über die Konstitution der Phenylhalogenpropionsäuren. Diese Berichte **12**, 1607.
— Zur Synthese substituierter Guanidine. Ebenda **12**, 1984.
— Über die beiden isomeren Bromüre $C_3H_6Br_2$. Ann. d. Chem. **197**, 169.

1880. — Über Phenylmilchsäuren. Diese Berichte **13**, 303.
— Über Phenylbrommilchsäure. Ebenda **13**, 305.
— Über Oxypropionsäure (Oxyacrylsäure). Ebenda **13**, 457.
— Über Amidomilchsäuren verschiedenen Ursprungs. Ebenda **13**, 1077.
— und Passavant, Über die verschiedenen Nitrile aus Blausäure und Äthylaldehydammoniak. Ann. d. Chem. **200**, 120.

1881. — Verhalten der Glycerinsäure und Weinsäure gegen wasserentziehende Substanzen. Diese Berichte **14**, 320.
— Über das Verhalten einiger Phosphate gegen Ammoniumnitrat. Ebenda **14**, 1253.
— Über halogenierte und hydroxylierte organische Säuren. Ebenda **14**, 1818.
— Notizen (Bromacrylsäure, Zimtsäurederivate, Amidocapronitril, substituierte Guanidine, Superphosphate). Ebenda **14**, 1867.

1882. — Über einige Zimtsäurederivate. Ebenda **15**, 2159.
— und Lipp, Über künstliches Tyrosin. Ebenda **15**, 1544.
— — Über Phenyl-α-amidopropionsäure (Phenylalanin). Ebenda **15**, 1006.
— und Müller, Über halogenierte und hydroxylierte organische Säuren. Ebenda **15**, 49.
— — Über einige Derivate der *p*- und *o*-Nitrozimtsäure. Ann. d. Chem. **212**, 122.

1883. — Zur Synthese der Zimtsäure nach Th. Swarts. Diese Berichte **16**, 152.
— Zur Konstitution der Nitrosamine. Ebenda **16**, 1457.
— Zur Konstitution des Methylenblau. Ebenda **16**, 2857.
— und Lipp, Über einige bei den Versuchen zur Synthese des Tyrosins gewonnene Derivate der Zimtsäure. Ann. d. Chem. **219**, 179.
— — Synthese des Tyrosins. Ebenda **219**, 161.

1885. — Zur Bildung der Brenzweinsäure. Diese Berichte **18**, 994.
— Verfahren zur Darstellung von Rosanilinfarbstoff. Ebenda **18**, R. 7.

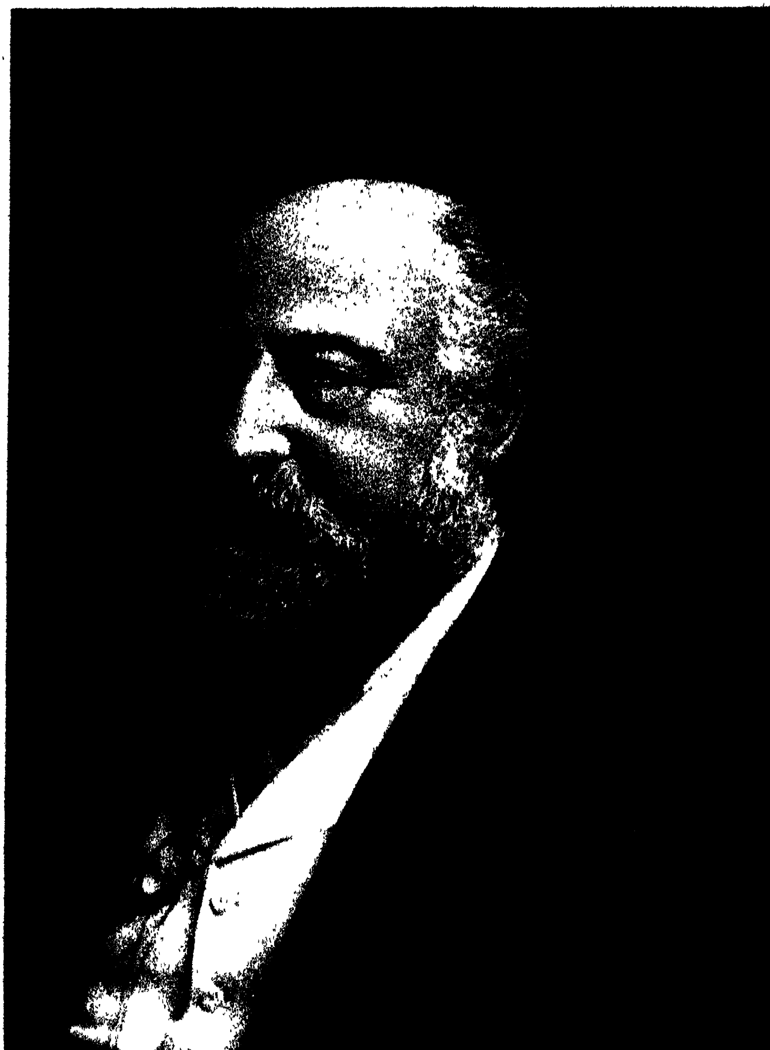
1886. — Zur Isomerie in der Zimtsäure-Reihe. Ebenda **19**, 1936.
— und Rosenheck, Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chinolin. Ebenda **19**, 489.
— — Über Phenyljodacrylsäure.

1890. — Überführung der Zimtsäure in Isozimtsäure. Ebenda **23**, 3130.

1895. — Zur Geschichte der isomeren Bromzimtsäuren und Zimtsäuren. Ann. d. Chem. **287**, 1.

1896. — Über Phenyldihalogenpropionsäuren, insbesondere über Phenylchlorjodpropionsäure und einige Derivate derselben. Ebenda **289**, 259.

1897. — Untersuchungen über die Frage der Umwandlung der Buttersäure in Isobuttersäure. Diese Berichte **30**, 2956.



Ludwig Mond

LUDWIG MOND.

Am 11. Dezember 1909 verlor die chemische Großindustrie in unserem Ehrenmitgliede Ludwig Mond, einen ihrer hervorragendsten Vertreter und die Wissenschaft einen ihrer größten Gönner. Er hatte sich durch eigene Kraft zu einem Fürsten der Industrie emporgeschwungen und hat sich, teils durch seine großen Stiftungen zugunsten der Wissenschaft, teils durch die auf seine Anregung ausgeführten Arbeiten, um die Wissenschaft und Industrie unvergeßliche Verdienste erworben.

Ludwig Mond war zu Kassel am 7. März 1839 geboren. Nach Beendigung der Schulzeit daselbst setzte er seine Studien an der Universität in Marburg unter Hermann Kolbe fort und ging später nach Heidelberg, um unter Bunsen seine Studien zu beenden. Nach seinen Schilderungen zu schließen, war er ein flotter Student, der neben den Studien Zeit fand, sich an Mensuren zu beteiligen, und in der Kneipe ein gern gesehener Gast war.

Nach Abschluß seiner Studien nahm er zuerst eine Chemiker-Stelle in einer Holzessig-Fabrik in Mainz an, ging später nach Cöln, wo er sich mit der Gewinnung von Ammoniak aus Lederabfällen beschäftigte, und half A. Löwenthal bei seinen elektroplastischen Arbeiten. Nachdem er noch einige Stellungen in Deutschland und Holland auf kurze Zeit bekleidet hatte, ging er im Jahre 1862 nach England, um bei John Hutchinson in Widnes seinen Prozeß für die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Leblanc-Sodarückständen, den er eben patentiert hatte, zu vervollständigen. Zwei Jahre später übernahm er den Bau und die Leitung einer Leblanc-Soda-Fabrik in Utrecht, welche Stellung er jedoch nach drei Jahren wieder aufgab, um nach Widnes zurückzukehren, wo er die Einführung seines Schwefelprozesses in den dortigen Fabriken überwachte. Diesmal kam er jedoch nicht allein nach England; er hatte kurz vorher seine Cousine Frida Löwenthal in Cöln geheiratet und brachte natürlich seine junge Frau mit.

Im Jahre 1872 wurde Mond mit Solvay bekannt, der für seinen Ammoniak-Soda-Prozeß damals schon in einer kleinen Fabrik einen regelmäßigen Betrieb eingerichtet hatte, und erwarb, nachdem er sich mit dem Verfahren vertraut gemacht hatte, das ausschließliche Ausführungsrecht für England. Im folgenden Jahre gründete er mit John T. Brunner die Ammoniak-Soda-Fabrik in Winnington bei Northwich.

Die nun folgenden sieben Jahre waren für Mond wohl die aufreibendsten seines Lebens. Wie oft erzählte Mond von den schlaflosen Nächten, die er bei seinen Pumpen und Absorptions-Apparaten hat verbringen müssen, und wie beklagte er sich über die Ingenieure, welche die gebrochenen Maschinenteile nicht stark genug für die große Beanspruchung machen konnten.

Die Überwindung aller Schwierigkeiten erforderte Jahre langer äußerst anstrengender Arbeit; wochenlang verließ Mond die Fabrik nicht, um beim ersten Zeichen eines Unfalles an Ort und Stelle sein zu können; selbst den so nötigen Schlaf gönnte er sich nur im Lehnstuhl. Dazu gesellten sich bald auch noch pekuniäre Sorgen; die vielen Veränderungen in der Anlage erforderten große Summen, welche die Mittel der beiden Gründer zu überschreiten drohten Erst im Jahre 1880 konnte sich Mond sagen »der Sieg ist mein«!

Diese langen Jahre der Überanstrengung ließen in Monds Gesichtszügen einen müden Ausdruck zurück, den selbst die darauffolgenden glänzenden Erfolge nicht verwischen konnten.

Das Unternehmen wurde im Jahre 1881 in eine Aktien-Gesellschaft verwandelt, deren technischer Leiter Mond blieb, und hat sich in den folgenden Jahren zur größten existierenden Sodafabrik entwickelt.

Nachdem der Erfolg der Ammoniak-Soda gesichert war, wandte Mond[1]) seine Aufmerksamkeit der billigeren Gewinnung von Ammoniak zu. Die erste Reihe von Versuchen wurde von J. Hauliczek ausgeführt und hatte den Zweck, die bekannten Methoden zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft zu untersuchen. Alle untersuchten Verfahren gaben unbefriedigende Resultate, mit Ausnahme des von M. M. Margueritte und Sourdeval vorgeschlagenen Cyan-Barium-Verfahrens, welches im Laboratorium vielversprechende Resultate lieferte.

Das Verfahren scheiterte jedoch bei der Ausführung im größeren Maßstabe an der Schwierigkeit, entsprechende Apparate herzustellen; denn die Reaktions-Temperatur der Cyan-Bildung liegt zwischen 1200°

[1]) Soc. of Chemical Ind. 1889.

und 1400°, und die ganze große Wärmemenge, die die Reaktion erfordert (97000 cal.), muß der Masse durch die Gefäßwände zugeführt werden.

Die zweite Reihe von Versuchen wurde von G. H. Beckett, Karl Markel und später Adolf Staub ausgeführt und bezog sich auf die Ammoniakgewinnung aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen, namentlich aus Steinkohlen, Braunkohlen, Lignit usw. Bei der ersten Reihe von Untersuchungen war beobachtet worden, daß fast aller im Koks enthaltene Stickstoff bei dessen Verbrennung in Wasserdampf als Ammoniak entweicht. Auf dieser Beobachtung weiter bauend, versuchte man schließlich, ein ähnliches Resultat im Gasgenerator zu erzielen, indem der in den Generator eintretenden Luft soviel Wasserdampf beigemengt wurde, daß die im Generator herrschende Temperatur unterhalb der Dissoziations-Temperatur des Ammoniaks lag. Das Resultat, wenn auch nicht ganz so befriedigend wie bei den Laboratoriums-Versuchen, war zufriedenstellend; denn es konnten 50% von dem in den Kohlen vorhandenen Stickstoff als Ammoniak gewonnen werden. Um dieses Resultat zu erzielen, mußte man für jede Tonne vergaster Kohle zwei Tonnen Wasserdampf durch den Generator schicken. Das aus dem Generator entweichende Gasvolumen beträgt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 7000 cbm per Tonne Kohle, und aus diesem großen Volumen mußten die vorhandenen 8 kg Ammoniak abgesondert werden; ferner mußte aus ökonomischen Rücksichten getrachtet werden, die mit den Gasen entweichende Wärme zur Erzeugung von frischem Dampf auszunützen. Nach langem Experimentieren im großen Maßstabe ist es Mond gelungen, einen Apparat zu bauen, der diesen Anforderungen genügt; er hat ihn gelegentlich seiner Präsidenten-Rede in der »Society of Chemical Industry« beschrieben[1]).

Das erhaltene Gas, welches mit dem Namen »Mond-Gas« belegt worden ist, enthält 15% CO_2, 10% CO, 23% H_2, 49% N_2 und etwa 3% Kohlenwasserstoffe. Dieses Gas hat sich, sowohl als Heizgas als auch zum Betrieb von Gasmaschinen, als sehr geeignet erwiesen und ist, wo es im großen Maßstabe hergestellt werden kann, auch billig, da minderwertige Kohlen zur Vergasung verwendet werden können und das gewonnene Ammoniak einen großen Teil der Herstellungskosten deckt.

Gegenwärtig werden jährlich 3000000 Tonnen Kohlen in einer Anzahl von Anlagen nach Monds Methode vergast, unter denen die in Dudley Post (South Staffordshire) besonders hervorgehoben werden

[1]) Soc. of Chemical Ind. 1889.

muß, da hier von einer Zentrale aus etwa 100 Fabriken mit Heiz- und Kraftgas versehen werden. Die zwei italienischen Anlagen in Lucca und Orentano sind bemerkenswert, da bei diesen in Ermangelung von Steinkohlen Lignit vergast wird.

Das gewonnene schwefelsaure Ammoniak beträgt jetzt schon 90000 Tonnen jährlich. Würde nur ein Zehntel von den in England allein konsumierten Kohlen auf diese Weise behandelt, so könnte Europas ganzer Verbrauch an stickstoffhaltigem Dünger gedeckt werden.

Im Winter des Jahres 1884 verlegte Mond seinen ständigen Wohnsitz nach London, wo er zuerst kurze Zeit im Park Crescent und nachher in der Avenue Road, Regents Park wohnte. Das stattliche Haus, das Mond daselbst, umgeben von seinen Kunstschätzen, bewohnte, und der prächtige Garten mit seinen schattigen Wegen wird wohl allen Chemikern, die Gelegenheit hatten, einen Sommer-Nachmittag dort zu verbringen, in angenehmer Erinnerung bleiben.

Mit Monds Umzug nach London beginnt unsere fast 25 Jahre dauernde gemeinsame Tätigkeit, welchem Umstande ich die Aufforderung unseres Vorstandes, diesen Nachruf zu verfassen, verdanke. Die Arbeiten über die Gewinnung von Ammoniak waren zu dieser Zeit in Winnington im Gange; doch waren die Resultate schwankend, so daß Mond das Verhalten des Ammoniaks bei höheren Temperaturen genauer untersucht haben wollte. Er hatte von meiner Arbeit[1]) in ähnlicher Richtung gehört und forderte mich auf, nach England zu kommen, um diese Untersuchungen auszuführen. Ich konnte dieser Aufforderung jedoch erst einige Monate später Folge leisten, während welcher Zeit die Schwierigkeiten in Winnington überwunden waren.

Mond beauftragte mich daher mit einem anderen Thema: nämlich zu untersuchen, ob es praktisch möglich sei, aus dem Wasserstoff im Generator-Gas und Luft direkt Elektrizität zu generieren. Wir begannen unsere Versuche mit der im Jahre 1839 von Grove beschriebenen Gas-Zelle; doch waren die Quantitäten von Wasserstoff, die wir auf diese Weise zur langsamen Verbrennung bringen konnten, so gering, daß wir bald zu beweglichen Elektroden übergingen, die abwechselnd den Gasen ausgesetzt und in den Elektrolyten eingetaucht wurden, um die Gasabsorption zu beschleunigen. Diese Versuche zeigten uns, daß die Absorption der Gase durch die das Platinschwarz bedeckende Flüssigkeitsschicht ungemein verlangsamt wird. Wir konstruierten daher eine Gas-Zelle, in welcher der flüssige Elektrolyt vermieden wurde oder, besser gesagt, in so geringer

---

[1]) Pyrochemische Untersuchungen von Carl Langer und Victor Meyer.

Quantität vorhanden war, daß er die Platinschwarz-Schicht nicht bedecken, sondern bloß befeuchten konnte. Wir erreichten unseren Zweck [1]), indem wir den Elektrolyten in einem nichtleitenden porösen Material aufgesogen anwendeten. Wir befeuchteten z. B. poröse Ton- oder Gips-Platten mit verdünnter Schwefelsäure, bedeckten beide Seiten mit Platinfolie ,und bestrichen diese mit Platinschwarz. Wenn die eine Seite einer so präparierten Platte dem Wasserstoff ausgesetzt wird, während die andere von Luft umgeben ist, so tritt zunächst starke Absorption von Wasserstoff ein, die aber nach kurzer Zeit aufhört. Wird nun ein Metallkontakt zwischen den beiden Platinfolien hergestellt, so erfolgt sofort wieder starke Absorption von Wasserstoff, die aufhört, wenn der elektrische Strom unterbrochen wird.

Wir fanden, daß es auf diese Weise möglich ist, Gasbatterien zu konstruieren, in welchen für jedes Gramm Platin ein »Watt« elektrische Kraft generiert werden kann. Eine aus 7 Platten bestehende Batterie z. B., in deren Konstruktion $9^1/_2$ g Platin verwendet wurden, gab bei 5 Volt Spannung einen Strom von 2 Amp. und hatte einen Nutzeffekt von 50%.

Nachdem uns die Konstruktion einer effektiven Gasbatterie soweit gelungen war, versuchten wir statt reinen Wasserstoffs Generatorgas zu verwenden, fanden aber, daß durch dessen Gehalt an Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen die Fähigkeit des Platins, Wasserstoff zu absorbieren, sofort aufgehoben wird.

Wir mußten uns daher nach einem Verfahren umsehen, diese schädlichen Bestandteile zu entfernen, ohne jedoch den Heizwert des Generator-Gases beträchtlich zu vermindern.

Von der Beobachtung ausgehend (die wir gemacht hatten, und auf die ich später zurückkommen werde), daß feinverteiltes Nickel und Kobalt die Eigenschaft besitzen, aus Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen schon bei 350° Kohlenstoff abzuscheiden, gelang es uns [2]), indem wir das Generator-Gas mit Wasserdampf gemengt bei 350—400° über feinverteiltes Nickel leiteten, die schädlichen Bestandteile zu entfernen und durch ein Äquivalent Wasserstoff zu ersetzen.

Wir beabsichtigten nun, eine Installation zur Beleuchtung des Hauses auszuführen, fanden jedoch, daß noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden waren; es stellte sich heraus, daß die Lebensdauer unserer Batterie eine zu kurze war; die Schwefelsäure griff die Tonplatten allmählich an, die gebildeten Salze witterten aus und hoben

[1]) A new form of Gas Battery by L. Mond and C. Langer. Proceedings of the Royal Society, vol. 46.

[2]) Ludwig Mond and C. Langer: Improvements in obtaining Hydrogen. E. P. No. 12608. 1888.

die Platinfolien ab; die Gipsplatten hingegen bekamen mit der Zeit Risse, welche die Gase durchließen.

Wir waren mit der Überwindung dieser Schwierigkeiten beschäftigt, als wir das Nickelcarbonyl entdeckten; die Untersuchungen über dasselbe und die darauffolgende Gründung der Fabrik zwang uns, die Arbeit über die Gasbatterie aufzugeben. Der große Fortschritt, den die Gaskraft-Maschinen inzwischen gemacht haben, sowie der hohe Preis, den das Platin erlangt hat, lassen diese Art der Generierung von Elektrizität auch weniger verlockend erscheinen.

Im Zusammenhange mit der Arbeit über die Gasbatterie steht die ausführliche Untersuchung von Mond, William Ramsay und John Shields[1]) über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platin und Palladium. Zweck dieser Arbeit war, die Vorgänge, welche bei der Okklusion stattfinden, genauer zu studieren und wenn möglich festzustellen, ob eine mechanische Kondensation vorliegt oder ob eine chemische Vereinigung stattfindet. Die Verfasser bestimmten die Wärmemenge, die bei der Absorption von Sauerstoff durch Platin- und Palladiumschwarz frei wird, und fanden, daß die Absorptionswärme so nahe der Bildungswärme des Platin- und Palladiumhydroxyduls liegt, daß man annehmen kann, die Okklusion des Sauerstoffs beruhe auf einer Oxydation des Platins und Palladiums zu $Pt(OH)_2$ und $Pd(OH)_2$. Das zu dieser Reaktion notwendige Wasser sei im Platin- und Palladiumschwarz immer vorhanden. Bei der Okklusion von Wasserstoff durch Palladium nehmen die Verfasser an, daß sich zuerst Palladiumwasserstoff, Pd_3H_2, bildet, und daß diese Verbindung noch etwas Wasserstoff mechanisch absorbiert; denn die Menge des okkludierten Wasserstoffs ist etwas größer als dieser Formel entspricht.

Die Versuche über die Gasbatterie erlitten im Jahre 1886 eine längere Unterbrechung durch die Ausarbeitung eines Verfahrens für die Gewinnung des bei der Ammoniaksoda-Fabrikation verloren gehenden Chlors[2]).

Wie bekannt, bleibt bei diesem Prozeß das im Kochsalz enthaltene Chlor mit dem Ammoniak verbunden in Lösung, und das Natriumbicarbonat scheidet sich fast vollständig aus. Die Lösung wird mit Kalk destilliert, zwecks Wiedergewinnung des Ammoniaks, und das gebildete Chlorcalcium wird als nutzloses Nebenprodukt fortlaufen gelassen. Es war ferner bekannt, daß das Chlorammonium

[1]) Proceedings Royal Society 58. Phil. Trans. Royal Society, vol. 190. 1897. Phil. Trans. Royal Society, vol. 191. 1898.

[2]) Mond, E. P. No. 65. 1886.

aus der Lösung durch Ausfrieren zum größten Teil ausgeschieden werden kann.

Wir gingen von der Idee aus, das so gewonnene Chlorammonium durch Erhitzen zu dissoziieren und in diesem Zustande auf Metalle oder Oxyde wirken zu lassen. Die Salzsäure sollte sich mit dem Metall oder Oxyd verbinden und das Ammoniak frei werden. Das gebildete Chlorid könnte man dann mit Dampf oder Luft behandeln, um die Salzsäure als solche oder als Chlor zu gewinnen.

Nickeloxyd in der Form von porösen Pillen angewendet, über welche das Chlorammonium destilliert wurde, gab im Laboratorium sehr befriedigende Resultate. Als jedoch die Versuche im großen Maßstabe in Winnington fortgesetzt wurden, waren die Resultate infolge des Zerfallens der Nickel-Pillen unbefriedigend.

Die Nickeloxyd-Pillen wurden daher durch Magnesia-Pillen ersetzt und das Verfahren auf diese Weise längere Zeit im Betrieb erhalten, bis es durch das Höpfnersche Verfahren verdrängt wurde. Dieser Mißerfolg mit den Nickel-Pillen führte uns zu dem vorher erwähnten Verfahren, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe aus Gasgemengen zu entfernen, und durch dieses zum Nickelcarbonyl. Bei der Untersuchung der zerfallenen Nickel-Pillen fanden wir nämlich, daß sie sehr viel Kohlenstoff enthielten. Dieser Kohlenstoff konnte nur aus dem Kohlenoxyd stammen, welches in den inerten Gasen, mit denen das Ammoniak aus den Retorten verdrängt wurde, enthalten war. Ein direkter Versuch mit frischen Pillen und Kohlenoxyd zeigte, daß die Pillen zuerst schwarz wurden, dann anschwollen und schließlich in Pulver zerfielen. Bei fortgesetzter Behandlung mit Kohlenoxyd füllte sich schließlich das ganze Rohr mit fein verteiltem Kohlenstoff, der nur einige Prozente Nickel enthielt. Der so abgeschiedene Kohlenstoff wirkt infolge seiner feinen Verteilung schon bei 350° auf Wasserdampf ein.

Diese Versuche waren schon längere Zeit im Gange, als wir durch einen Zufall das Nickelcarbonyl entdeckten. Wir behandelten, wie schon oft zuvor, in einem Verbrennungsrohr Nickel mit Kohlenoxyd und leiteten die entweichenden Gase, um sie unschädlich zu machen, in einen Bunsen-Brenner. Mein Assistent, der diese Versuche überwachte, ersuchte mich, den Apparat abzustellen, da er früher nach Hause gehen müsse. Einige Zeit nachdem ich die Erhitzungsflammen abgestellt hatte, bemerkte ich, daß die Flamme des Brenners, in welchen das entweichende Gas einströmte, eine eigentümliche grünlich-gelbe Färbung zeigte, die stärker wurde, als sich das Rohr abkühlte. Mein erster Gedanke war, daß Arsen im Kohlenoxyd vorhanden sein müsse, da dasselbe mit gewöhnlicher Schwefelsäure dar-

gestellt war; ich erhitzte daher das Glasrohr, durch welches das Gas in den Brenner geleitet wurde, um einen Arsenspiegel zu erhalten. Der Spiegel trat auch sofort auf, bestand aber nicht aus Arsen, sondern aus Nickel!

Mein Assistent hatte diese Flammenfärbung, wie er mir nachher mitteilte, schon oft beobachtet, ihr aber keine Wichtigkeit beigelegt. Ich erwähne diese Umstände so ausführlich, um darauf hinzuweisen, wie leicht eine wichtige Entdeckung übersehen werden kann, und aus welchen Kleinigkeiten sich oft eine neue Industrie aufbaut.

Wir gingen natürlich sofort ans Werk, diese neue, flüchtige Verbindung des Nickels zu studieren. Anfangs konnten wir die neue Verbindung nur in Gasform mit viel Kohlenoxyd gemischt erhalten, doch gelang es uns später, nachdem wir die besten Bedingungen festgestellt hatten, die reine Verbindung als eine bei 43° siedende Flüssigkeit zu erhalten.

Nachdem wir die Eigenschaften dieser merkwürdigen Verbindung eingehend studiert und beschrieben[1]) hatten, untersuchten wir das Verhalten einer Anzahl von Metallen gegen Kohlenoxyd, fanden aber, mit den uns damals zur Verfügung stehenden Mitteln, bloß das Eisen geneigt, eine Verbindung einzugehen. Die Darstellung des reinen Eisencarbonyls machte uns noch größere Schwierigkeiten als die des Nickelcarbonyls, da es sich selbst unter günstigen Bedingungen nicht annähernd so leicht bildet.

Nach längerem Experimentieren gelang es uns, Quantitäten darzustellen, die uns ermöglichten, eine eingehendere Untersuchung vorzunehmen und, außer dem flüssigen Penta-, auch das feste Heptacarbonyl zu beschreiben[2]). Nachdem wir konstatiert hatten, daß Nickel unter günstigen Bedingungen diese flüchtige Verbindung leicht eingeht, gingen wir daran zu untersuchen, ob das Nickel auf diese Weise aus seinen Erzen extrahiert werden kann. Die Resultate schwankten mit der Natur der Erze und wurden erst befriedigend, nachdem wir durch Schmelzen den größten Teil der Gangart und des Eisens entfernt hatten.

Um die Versuche im größeren Maßstabe fortzusetzen, stellten wir im Jahre 1892 eine Anlage im Wigginschen Nickelwerke in Birmingham auf. Hier handelte es sich hauptsächlich darum, Apparate zu konstruieren, die es möglich machten, die delikaten Operationen der Röstung, Reduktion, Extraktion und Zersetzung des Carbonyls unter möglichst großer Kontrolle auszuführen. Die zu überwindenden

---

[1]) Mond, Langer and Quincke, Journ. Chem. Soc. 1890.

[2]) Mond and Langer, Journ. Chem. Soc. 1891.

Schwierigkeiten waren groß; doch gelang es uns, nach mehrjähriger, geduldiger Arbeit unser Ziel zu erreichen. Der Prozeß der Nickelextraktion, sowie die angewandten Apparate wurden von Roberts-Austin[1]) ausführlich beschrieben.

Monds ursprüngliche Absicht war, die Patente für den Nickelprozeß zu verkaufen, da er sich scheute, die bei der Gründung einer neuen Industrie unvermeidliche anstrengende Arbeit in seinen vorgerückten Jahren nochmals durchzumachen. Als sich jedoch kein geeigneter Käufer fand, entschloß er sich schließlich doch, das Unternehmen selbst durchzuführen, und gründete zu diesem Zweck die »Mond-Nickel-Gesellschaft«, deren Präsident er bis zu seinem Tode war.

Obgleich ich den Bau und die Leitung der Nickelextraktions-Werke übernommen hatte, konnte nicht vermieden werden, daß ein großer Teil der Arbeit auf Mond fiel; denn außer dem Betrieb des Werkes hier, mußten wir auch Sorge tragen, uns das nötige Rohmaterial zu sichern und es für die Extraktion vorzubereiten. Mond erwarb zwei Nickelvorkommen bei Sudbury in Canada, ließ Gruben und Hüttenwerke errichten, Eisenbahnen bauen, Wasserkraftanlagen ausführen, kurz, organisierte das ganze Geschäft drüben. Er wurde hierbei von seinen beiden Söhnen und Dr. B. Mohr nach Möglichkeit unterstützt, fand aber trotzdem die Arbeit für sein Alter sehr anstrengend.

Das Unternehmen hat in den 10 Jahren seines Bestandes erhebliche Fortschritte gemacht, und wir sind jetzt imstande, jährlich 3000 Tonnen Nickel, das sich durch seine große Reinheit (99.9 %) auszeichnet, in den Handel zu bringen.

Nachdem die Fabrik einige Zeit im Gange war, beobachteten wir eine uns bis dahin entgangene Eigenschaft des Nickelcarbonyls, nämlich seine große Giftigkeit. Wir setzten natürlich immer voraus, daß ein Körper, der so viel und so leicht gebundenes Kohlenoxyd enthält, giftige Eigenschaften besitzen müsse, erwarteten aber nicht, daß die Einatmung von kleinen Mengen ernste Vergiftungen, ja sogar Todesfälle herbeiführen könnte. Eingehende Untersuchung hat bewiesen, daß die große Giftigkeit nicht dem Kohlenoxyd zuzuschreiben ist, sondern dem sonst so unschädlichen Nickel. Wenn Nickel in irgend einer Form, ob als Carbonyl, Salz oder sogar metallisches Nickel, in die Lymphgefäße eingeführt wird, so wirkt es auf das Atmungszentrum im Gehirn, die Respiration wird stark beschleunigt und die Herztätigkeit ungemein erhöht. Die Krankheit hat große Ähnlichkeit mit Lungenentzündung und kann bei stärkerer Vergiftung

[1]) Proceedings of the Institution of Civil Engineers 1898—1899.

einen tödlichen Verlauf nehmen. Durch Anwendung von geeigneten Respiratoren und großer Vorsicht im Dichthalten der Apparate haben wir während der letzten 7 Jahre die Vergiftungsfälle vollständig vermeiden können.

Diese Vergiftungsfälle, welche eine Zeitlang den Erfolg des ganzen Unternehmens in Frage stellten, wirkten auf Monds Gesundheit nachteilig ein; dazu kam der tragische Tod seiner Schwiegertochter in Egypten und die darauffolgende schwere Krankheit seines ältesten Sohnes.

Diesen rasch auf einander folgenden Heimsuchungen konnte Monds Gesundheit nicht mehr Widerstand leisten; der tatkräftige Mann mußte seine geliebte Arbeit aufgeben, sich von allen geschäftlichen Angelegenheiten zurückziehen und jede Aufregung vermeiden. Dieser Zustand währte vier Jahre, dann trat scheinbare Besserung ein; er fühlte sich wieder soweit hergestellt, daß er an geschäftlichen Verhandlungen teilnehmen konnte, und hatte noch die Befriedigung, die Reihe der Carbonyle gemeinsam mit Hirtz und Cowap[1]), auf drei weitere Metalle auszudehnen, deren Bildung erst unter hohem Druck und erhöhter Temperatur stattfindet, nämlich Kobalt 100 Atm. und 200°, Molybdän 250 Atm. und 200° und Ruthenium 450 Atm. und 300°. Im Sommer vergangenen Jahres nahm er noch am Internationalen Chemiker-Kongreß in London teil, präsidierte der Abteilung für angewandte Chemie und bewirtete die Mitglieder des Kongresses in seinem prächtigen Garten mit seiner bekannten Gastfreundlichkeit.

Im Herbst verschlimmerte sich jedoch sein Zustand wieder, sein Schlaf wurde unruhig und von bösen Träumen gestört, seine geistigen und körperlichen Kräfte ließen allmählich nach und schlummerten am 11. Dezember ganz ein.

Seine sterbliche Hülle wurde in der Familiengruft auf dem Friedhofe zu Finchley am 14. Dezember zur Ruhe gelegt.

Mond war ein begeisterter Verehrer der reinen Wissenschaften, doch fehlte ihm die experimentelle Geschicklichkeit, die zur praktischen Forschung unumgänglich notwendig ist. Sein Genius lag in der Richtung der Anwendungen; er konnte fast instinktiv unterscheiden, ob eine neue Erfindung technisch verwendbar ist oder nicht; und wenn er sich entschloß, eine Sache durchzuführen, so ging er mit eisernem Willen und der größten Ausdauer ans Werk und ließ sich durch keine Schwierigkeiten abschrecken. Dabei war er auch ein vorzüglicher Kaufmann, der es verstand, seine Produkte möglichst vor-

[1]) Transactions of the Chem. Soc. vol. **97** [1910].

teilhaft an den Markt zu bringen und Verträge abzuschließen, die seinen Unternehmungen zu großem Vorteil gereichten.

Infolge seines aufbrausenden Temperaments und seiner ausgesprochenen Ansichten war sein Freundeskreis ein beschränkter. Doch hatte er ein warmes Herz, und mancher arme Musiker, Schriftsteller oder Naturforscher hat in Mond einen Freund in der Not gefunden. Seine Ansicht über die Ausbildung von Chemikern hat Mond in einer Rede gelegentlich der Eröffnung des Schorlemmer-Laboratoriums in Manchester ausgesprochen. Er forderte die Studenten auf, ihre ganze Energie und Aufmerksamkeit der reinen Wissenschaft zu widmen und dieser allein, ohne an eine unmittelbare praktische Anwendung zu denken, diese komme von selbst früher oder später. Als Beipiel führte er an, daß wir die ungemeine Entwicklung, welche die praktische Anwendung der Elektrizität in den letzten Jahren erlangt hat, viel mehr den wissenschaftlichen Arbeiten Faradays verdanken, als den zahlreichen Erfindern, die seinen Entdeckungen folgten und sie praktisch anwandten. Wissenschaftliche Entdeckungen geben uns jedoch selten die volle Kenntnis, die zur praktischen Anwendung notwendig ist; der Erfinder hat diese meistens durch weitere wissenschaftliche Entdeckungen zu vervollständigen, um an sein Ziel zu gelangen. Die Industrie kann wichtige Fortschritte nur dann machen, wenn die angewandten Prinzipien vorher wissenschaftlich erforscht und klar verstanden sind. Mond war daher auch immer bereit, wissenschaftliche Forschung zu fördern und hat in dieser Richtung vielleicht mehr getan als je vorher geschehen. Um unbemittelten Forschern Gelegenheit zu geben, wissenschaftliche Untersuchungen unter möglichst günstigen Verhältnissen auszuführen, gründete er das Davy-Faraday-Institut in London mit einem Aufwande von 2500000 Mk. und machte fernere Stiftungen zur Förderung der Wissenschaft im Betrage von 3000000 Mk.

Als die Anwendung der Elektrizität in der chemischen Industrie sich zu verbreiten begann, studierte er deren Brauchbarkeit im großen Maßstabe eingehend und kam zu dem Schluß, daß sie die auf rein chemischen Reaktionen beruhenden Prozesse nicht verdrängen wird, daß vielmehr die Zukunft uns neue, auf chemischen Reaktionen beruhende Prozesse lehren wird, die einfacher und praktisch leichter ausführbar sein werden.

Er wies in späteren Jahren, nachdem die Anwendung des Kohlenoxydes zur Nickelextraktion im großen Maßstabe gelungen war, gerne darauf hin, daß seine Ansicht über die Elektrolyse richtig gewesen sei; denn hier hätten wir ein Beispiel, wo mit Hilfe einer einfachen chemischen Reaktion mehr geleistet werden kann als die Elektrolyse

ermöglicht; die Kosten des Prozesses sind geringer und das gewonnene Nickel reiner.

Das Wohlergehen seiner Arbeiter hatte Mond immer vor Augen; die Firma »Brunner, Mond & Co.« war eine der ersten in England, welche die Arbeitsstunden von 12 auf 8 herabsetzte, den Arbeitern jährlich eine Woche Ferien mit vollem Lohn bewilligte und Sorge trug, daß sie in gesunden Häusern wohnen und ihre freien Stunden auf dem Sportfeld oder im Klub angenehm verbringen konnten.

Während der letzen 24 Jahre verbrachte Mond die Wintermonate regelmäßig in Rom, um dem Londoner Nebel, der auf ihn sehr deprimierend wirkte, zu entgehen.

Der Aufenthalt in Italien erweckte in ihm den Wunsch, sich auch in England mit Kunstschätzen zu umgeben. Um diesen Wunsch zu erfüllen, verlegte er sich unter der Anweisung des Kunstkritikers Dr. J. P. Richter auf das Sammeln von Gemälden der frühen italienischen Schule. Im Laufe der Jahre wuchs seine Sammlung zu einer der wertvollsten Privatgalerien heran, welche er in seinem Testamente der englischen Nation hinterließ.

In Anerkennung seiner großen Verdienste um die Wissenschaft und Industrie wurde Mond von der Society of Chemical Industry zu ihrem Präsidenten gewählt; die Royal Society of London ernannte ihn zu ihrem Mitgliede, die Universitäten zu Padua, Heidelberg, Manchester und Oxford verliehen ihm den Doctortitel (honoris causa), die Akademie zu Rom und die Preußische Akademie der Wissenschaften ernannten ihn zum Auswärtigen Mitgliede, die Deutsche Chemische Gesellschaft wählte ihn zum Ehren-Mitgliede.

Carl Langer.

Monds Stiftungen.

Davy-Faraday-Institut in London . .	2500000	Mk.
Royal Society, London	1000000	»
Universität zu Heidelberg	1000000	»
Akademie der plastischen Künste zu München	400000	»
Chemische Reichsanstalt zu Berlin . . .	200000	»
Cannizzaro-Stiftung zu Rom	150000	»
Royal Society (für Internationalen Katalog)	280000	»
Lister-Institut zu London	150000	»
Kinder Spital zu London	280000	»
Royal Institute zu London	100000	»
Physiologisches Institut zu London . . .	60000	»

usw. usw.

Monds englische Patente.

1862. Nr. 2277. Provisorisches Patent über Schwefel-Regenerierung aus Soda-Rückständen

1862. Nr. 2556. Provisorisches Patent für die Darstellung von Übersalpetersäure durch Erhitzen von Salpeter und Peroxyden.

1863. Nr. 2203. Über Gewinnung von Schwefel und schwefliger Säure aus Soda-Rückständen.

1869. Nr. 1060. Über Benutzung der Rückstände von der Schwefel-Regeneration im Leblanc-Sodaprozeß.

1870. Nr. 1312. Mond und Hargreaves provisorisches Patent über Chlorgewinnung aus Salzsäure und chromsaurem Magnesium.

1874. Nr. 4175. Verbesserungen in der Ammoniak-Soda-Fabrikation namentlich: Reinigung der Salzsole vor der Behandlung mit Ammoniak, Entfernung des Eisens aus der Lösung mit Sulfiden und Erhitzung des Bicarbonates zum Rotglühen, um die Soda dichter zu machen.

1874. Nr. 4341. Verbesserungen in der Ammoniak-Soda-Fabrikation: Anwendung von Zerstäubungs-Apparaten während der Behandlung der Salzsole mit Ammoniak und Kohlensäure.

1878. Nr. 3599. Verbesserungen in der Ammoniak-Soda-Fabrikation: Reinigung der Salzsole bei erhöhter Temperatur.

1882. Nr. 433. Verfahren zur Darstellung von Cyanverbindungen und Ammoniak. Beschreibung eines Apparates und Prozesses zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft vermittels Barium-Verbindungen.

1882 Nr. 1683. Über die Darstellung von Peroxyden und Wasserstoffsuperoxyd und deren Anwendung. Bariumcarbonat soll in einem Schachtofen von besonderer Konstruktion zuerst in Oxyd und dann in Superoxyd verwandelt werden. Dieses Superoxyd wird dann, in Wasser suspendiert, durch Kohlensäure unter Abkühlung zersetzt. Das gebildete Wasserstoffsuperoxyd wird mit Kalkmilch behandelt und das gewonnene Calciumsuperoxyd für Bleich-Zwecke in den Handel gebracht.

1883. Nr. 715. Beschreibung eines Apparates für die Wiedergewinnung des Ammoniaks in der Ammoniak-Soda-Fabrikation.

1883. Nr. 716. Beschreibung eines Apparates zum Trocknen und Calcinieren von Natriumbicarbonat, in welchem das noch vorhandene Ammoniak wiedergewonnen wird.

1883. Nr. 3820. Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure im Ammoniak-Soda-Prozeß. Die Mutterlauge des Bicarbonates wird eingedampft, damit erst das unveränderte Kochsalz und nachher das Chlorammonium abgeschieden wird; dieses wird mit Schwefelsäure zu Salzsäure und schwefelsaurem Ammonium umgesetzt.

1883. Nr. 1883. Gasgenerator. Beschreibung einer verbesserten Konstruktion, namentlich in Bezug auf Luftzufuhr.

1883. Nr. 3922. Verbesserungen im Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure im Ammoniak-Soda-Prozeß. Um das erhaltene schwefelsaure Ammoniak in der Agrikultur brauchbar zu machen, verwandelt man es durch Behandlung mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat in neutrales Salz, oder es wird mit natürlichen Phosphaten innig gemischt als künstlicher Dünger in den Handel gebracht.

1883. Nr. 2923. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak und brennbaren Gasen aus Kohle. Wenn der in den Generator eintretenden Luft viel Wasserdampf oder fein zerstäubtes Wasser beigemengt wird, kann der in der Kohle enthaltene Stickstoff zum größten Teil als Ammoniak gewonnen werden. Die vom Ammoniak und Wasserdampf befreiten Gase werden zu Heizzwecken verwendet.

1884. Nr. 2996. Mond und Jarmay. Verfahren zur Reinigung des im Ammoniak-Soda-Prozeß gewonnenen Bicarbonates.

1885. Nr. 8973. Beschreibung eines systematischen Verfahrens zur Absorption des Ammoniaks aus Generator-Gasen mit gleichzeitiger Ausnutzung der in denselben enthaltenen latenten Wärme.

1886. Nr. 65. Gewinnung von Ammoniak und Salzsäure aus Ammoniumchlorid. Chlorammonium-Dämpfe werden über Nickel oder andere, ähnlich wirkende Oxyde geleitet. Das Chlor verbindet sich mit dem Nickel, während das Ammoniak entweicht. Wird nun bei erhöhter Temperatur Wasserdampf über das gebildete Chlorid geleitet, so wird das Chlor als Salzsäure ausgetrieben und das Nickeloxyd regeneriert.

1886. Nr. 66. Gewinnung von Ammoniak und Chlor aus Ammoniumchlorid. Wird trockne Luft statt Wasserdampf im obigen Verfahren über das gebildete Nickelchlorid geleitet, so wird das Chlor als solches ausgetrieben unter Rückbildung des Nickeloxydes.

1886. Nr. 1048. Statt der Oxyde können im obigen Verfahren auch deren nichtflüchtige Salze angewendet werden.

1886. Nr. 3238. Verbesserungen im Chlorprozeß. Statt das Ammoniak aus den Retorten mit einem inerten Gase zu verdrängen, wird vorgeschlagen, das in den Poren des Nickeloxydes vorhandene Ammoniak mit Hilfe einer Vakuumpumpe zu entfernen.

1886. Nr. 8308. Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus Salzsäure. Salzsäure-Dämpfe werden bei geeigneter Temperatur über Nickeloxyd oder andere brauchbare Oxyde geleitet, das Chlor wird unter Bildung von Nickelchlorid absorbiert, welches nachher bei höherer Temperatur durch trockne Luft zersetzt wird.

1887. Nr. 1974. Mond und D. B. Hewitt. Verbessertes Verfahren zur Darstellung von kaustischem Natron und Kali. Es wird vorgeschlagen, im Löwig-Prozeß speziell präparierte, sehr fein verteilte Soda zu verwenden und die Operation in einer rotierenden Trommel auszuführen.

1887. Nr. 10955. Verbesserungen im Chlorprozeß. Um die Verdampfung des Chlorammoniums zu beschleunigen, wird vorgeschlagen, dasselbe in geschmolzenes Zinkchlorid einzutragen; ein hierfür geeigneter Apparat wird beschrieben.

1887. Nr. 10957. Apparat zur Behandlung von festen Körpern mit Gasen. Der Apparat besteht aus zwei konzentrischen Zylindern, die zusammen rotieren; die Gase und das feste Pulver passieren im Zwischenraum in entgegengesetzter Richtung.

1887. Nr. 17273. Mond und Eschellmann. Verbesserung im Chlorprozeß. Bei der Anwendung von Magnesiumoxyd statt des Nickeloxydes im Chlorprozeß enthält das gewonnene Chlor erhebliche Mengen von Salzsäure; um dies zu vermeiden, wendet man statt reinen Magnesiumoxyds ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Kochsalz zur Absorption des Chlors an.

1888. Nr. 2411. Mond und Langer. Verbesserungen in der Konstruktion von Gasbatterien. Statt des flüssigen Elektrolyten, der die Absorption der Gase durch das Platinschwarz verhindert, wird der Elektrolyt, in porösen Platten aufgesogen, angewendet.

1888. Nr. 11294. Mond und Eschellmann. Darstellung von inerten Gasen. Um die letzten Anteile von Kohlenoxyd aus Verbrennungsgasen zu entfernen, leitet man dieselben durch auf 400° erhitzte Retorten, die mit Eisenoxydoxydul gefüllt sind. Soll Sauerstoff aus den Gasen entfernt werden, so wird das Eisenoxyd mit Generatorgasen zuerst zu Oxydul reduziert, und dann werden die Verbrennungsgase darüber geleitet.

1888. Nr. 12606. Mond und Langer. Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff. Wenn Generatorgase bei 350—400° in Gegenwart von Wasserdampf über fein verteiltes Nickel geleitet werden, so wird das vorhandene Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert, während Wasserstoff frei wird.

1889. Nr. 2160. Verdampfung von Chlorammonium. Um Eisen gegen den Angriff von Chlorammonium-Dämpfen zu schützen, bekleidet man dasselbe mit Antimon

1889. Nr. 2575. Verbesserungen im Chlorprozeß. Statt in Retorten, die von außen erhitzt werden, zu arbeiten, kann man diesen Prozeß auch in geschlossenen großen Zylindern, die gegen Wärmeverlust geschützt sind, ausführen. Um die nötige Reaktions-Temperatur in den Zylindern zu erhalten, erhitzt man die Gase vor ihrem Eintritt in den Zylinder.

1890. Nr. 5072. Verfahren zur Behandlung von Phosphaten. Zwecks Entfernung der in den natürlichen Calciumphosphaten gewöhnlich enthaltenen Carbonate röstet man das Mineral, um die Kohlensäure auszutreiben, und setzt es dann, in Wasser suspendiert, der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus, um das freie Calciumoxyd in Lösung zu bringen.

1890. Nr. 12626. Verfahren zur Gewinnung von Nickel. Nickelführende Erze oder deren Konzentrationsprodukte werden zuerst geröstet, damit das vorhandene Nickel in Oxyd verwandelt wird, dann bei möglichst niedriger Temperatur mit Generator- oder Wassergas behandelt und schließlich das Nickel durch Behandlung mit Kohlenoxyd als Nickelcarbonyl verflüchtigt. Das erhaltene Gasgemenge von überschüssigem

Kohlenoxyd und Nickelcarbonyl wird auf 180° erhitzt, das Nickel lagert sich in metallischem Zustande ab, und das frei gewordene Kohlenoxyd wird zur Extraktion von frischen Mengen Nickel verwendet.

1891. Nr. 8083. Verfahren zur Darstellung von Nickel-Legierungen. Die mit Nickel zu legierenden Metalle werden geschmolzen und Nickelcarbonyl eingeleitet.

1892. Nr. 19812. Verbesserungen im Chlorprozeß. Das inerte Gas, welches zum Verdrängen des Ammoniaks aus den Retorten benutzt wurde, leitet man durch warme Kalkmilch, um etwa noch vorhandene Chlorammonium-Dämpfe zu zersetzen.

1893. Nr. 12440. Verbesserungen in der Darstellung von Generator-Gas, Ammoniak und Teer aus Brennstoffen. Die Ausbeute an Ammoniak wird erhöht, wenn das in den Generator eintretende Gemenge von Luft und Wasserdampf vorher auf 150° erhitzt wird. Zur Erhitzung der Luft werden die aus dem Generator entweichenden heißen Gase und die vom Generator selbst abgegebene Wärme benutzt.

1895. Nr. 12018. Verfahren zur Reduktion von Metalloxyden durch Amalgame der Alkalimetalle. Das bei der Elektrolyse von Kochsalz, bei Anwendung einer Quecksilberkathode erhaltene Amalgam wird als Anode in einer Zelle benutzt, in welcher als Kathode das zu reduzierende Metall und als Elektrolyt eine Lösung dieses Metalloxydes angewendet wird. Z. B. die Kathode besteht aus einem rotierenden Zinkzylinder und der Elektrolyt aus einer Lösung von Zinkoxyd in kaustischem Natron. Das Zink schlägt sich am rotierenden Zylinder nieder, und das Natrium aus dem Amalgam geht als Hydroxyd in Losung, aus welcher es durch Eindampfen abgesondert wird

1895. Nr. 16781. Verfahren zur billigen Dampferzeugung für Gasgeneratoren. In Fällen, wo das Generator-Gas in Gaskraftmaschinen benutzt wird, werden die heißen Abgase durch einen Regenerator geleitet, in welchem sie ihre Wärme abgeben. Die so aufgespeicherte Wärme wird durch Einspritzen von Wasser zur Erzeugung von Dampf benutzt.

1895. Nr. 23665. Beschreibung eines Apparates zur Extraktion von Nickel aus nickelführenden Materialien vermittels Kohlenoxyds.

1895. Nr. 23665 A. Apparat zur Behandlung von festen und plastischen Substanzen mit Gasen bei höheren Temperaturen.

1896. Nr. 28588. Verbesserungen in der Erzeugung eines Luft- und Dampfgemenges für Gasgeneratoren. Wasser unter Druck wird durch Abgangsgase von Feuerungen über seinen Siedepunkt erhitzt und dann in fein verteiltem Zustand der zum Generator gehenden Luft beigemengt.

1897. Nr. 27257. Verfahren zur Erhöhung des Nutzeffekts in Gasmaschinen. Ein Teil der aus der Gasmaschine entweichenden Verbrennungsgase wird der in den Generator eintretenden Luft beigemengt. Die in den Verbrennungsgasen enthaltene Kohlensäure wird zu Kohlenoxyd reduziert und erhoht den Nutzeffekt, und die bei der Reduktion gebundene Wärme kühlt den Generator ab, so daß an Dampf gespart werden kann.

1898. Nr. 1106. Beschreibung eines Apparates zur Zersetzung des Nickelcarbonyls.

1898. Nr. 17001. Verbesserungen in der Produktion von Generator-Gasen. Um die Ausbeute an Generator-Gas aus einer gegebenen Kohlenmenge zu erhöhen, mengt man, wo billige Kohlensäure zu haben ist, diese der in den Generator eintretenden Luft bei.

1901. Nr. 5764. Verbesserungen im Verfahren zur Gewinnung von Zink durch Elektrolyse. Um das Zink bei der Elektrolyse in kohärenter Form zu erhalten, schlägt man dasselbe auf rotierenden Zylindern nieder, die so arrangiert sind, daß sie gegen einander pressen.

1906. Nr. 8449. Beschreibung eines verbesserten Gasgenerators.

1906. Nr. 19312. Beschreibung einer verbesserten Chargiervorrichtung für Gasgeneratoren.

1908. Nr. 17608. Verbesserungen in der Gewinnung von Eisencarbonyl. Das fein verteilte Eisen wird mit Kohlenoxyd unter hohem Druck und bei erhöhter Temperatur behandelt.

Monds Publikationen.

L. Mond: Die Patentgesetze, speziell in Bezug auf chemische Erfindungen. Soc. of chem. Ind. **1881**.

— und C. Langer: Eine neue Form der Gasbatterie. Proc Royal Soc. **46**, 296 [1889].

— Präsidentenrede. Soc. of Chem. Ind. **1889**.

— Erzeugung von Elektrizität durch die Oxydation von brennbaren Gasen. Soc. of Chem. Ind. **1890**.

— C. Langer und F. Quincke: Über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Nickel. Journ. Chem. Soc. **1890**.

— und F. Quincke: Über eine flüchtige Verbindung des Eisens mit Kohlenoxyd. Trans. Chem. Soc. **1891**.

— und C. Langer: Über Eisencarbonyle. Journ. Chem. Soc. **1891**.

— Über die Anwendung des Nickelcarbonyls in der Industrie. Report, British Association **1891**.

— und R. Nasini: Über einige physikalische Eigenschaften des Nickelcarbonyls und anderer Nickelverbindungen. Ztschr. f. physikal. Chem. **8** (1891).

— und R. Nasini: Über Nickeltetracarbonyl. Rend. Ass. Lincei. Mai 1891.

— Über Metallcarbonyle. Proc. R. Soc. **1892**.

— Ansprache an die Studenten gelegentlich der Eröffnung des Schorlemmer-Laboratoriums für organische Chemie. Manchester, Sowler and Company 1895.

— W. Ramsay und J. Shields: Über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz. Proc. R. Soc. **58**.

— Die Geschichte meines Nickelextraktions-Prozesses. Journ. Soc. of Chem. Ind. **1895**.

Anrede an die Chemische Abteilung der British Association. Report British Association 1896.
W. Ramsay und J. Shields: Über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz. Phil. Trans. Royal Soc. **190** [1897].
W. Ramsay und J. Shields: Über die Okklusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Palladiumschwarz. Ibid. **1891**, **1898**.
H. Hirtz und D. Cowap: Über eine flüchtige Verbindung des Kobalts mit Kohlenoxyd. Chemical News, Oktober **1908**.
Über die Verflüchtigung schwerer Metalle durch Kohlenoxyd und Anwendung dieser Reaktion in der Industrie. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in London **1909**.



Dem Andenken an

ZDENKO HANS SKRAUP

in alter treuer Freundschaft Hugo Schrötter, Graz.

Am 10. September 1910 ist Hofrat Dr. Zd. H. Skraup, o. ö. Professor für Chemie an der Universität Wien und Vizepräsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft für das heurige Jahr, nachdem er scheinbar in bestem Wohlbefinden von den Salzburger Hochschulkursen zurückgekehrt war, ganz plötzlich in Wien verschieden. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle dem ausgezeichneten Forscher und Lehrer, dem so tatkräftigen und temperamentvollen Menschen, dem langjährigen lieben Freunde nachfolgende Zeilen der Erinnerung zu widmen.

Zdenko Hans Skraup wurde am 3. März 1850 in Prag als Sohn des damaligen Domkapellmeisters Johann Skraup geboren. Ich möchte hierbei besonders betonen, daß Skraup einer ganz deutschen Familie entstammte. Die Familie seines Vaters war schon seit langer Zeit in Prag ansässig, seine Mutter stammte aus der Bergwerksstadt Joachimstal. Weder der in Böhmen sehr gebräuchliche Name Zdenko, noch der Umstand, daß der Bruder seines Vaters ein Lied komponierte, das als Einlage eines Schauspiels verfaßt wurde, dann aber im Laufe der Zeit zu einer Art tschechischer Nationalhymne wurde, können als Beweis tschechischer Abstammung gelten. In Böhmen sagt ein altes Sprichwort, daß ein jeder zweite Böhm ein Musikant ist. Nun, Skraup war auch ein Musikant und zwar ein guter. Am Klavier, wie als Offizier vor der Front, in der Vorlesung, wie im Laboratorium, immer traf er den richtigen Ton und war stets taktfest. Speziell das Klavierspiel, das er als väterliches Erbteil übernommen hat, bot ihm während seines ganzen Lebens Genuß und Erholung nach des Tages Mühen. Skraup war seinem Temperament nach äußerst impulsiv, vielleicht manchmal zu impulsiv, aber nie sprunghaft. Wenn er eine Idee gefaßt hatte, hielt er fest daran, sowohl in seiner Disziplin, wie im gesellschaftlichen Leben, und was er für richtig hielt, wußte er durchzusetzen gegen Hoch und Nieder.

Über seine ersten Lebensschicksale kann ich mich ganz kurz fassen. Er besuchte vom Jahre 1860—1866 die Oberrealschule in Prag und hierauf studierte er an der dortigen technischen Hochschule von 1866—1871. Während dieser Zeit diente er sein Jahr als Freiwilliger bei einem Infanterieregiment in Prag ab und wurde zum Reserveleutnant befördert. Im Jahre 1871 wurde er Assistent bei Professor H. L. Buff in Prag, wo er aber nicht lange verblieb, und schon 1872 bis anfangs 1873 war er in der Porzellanfabrik Alt-Rohlau bei Karlsbad, dann bis Ende 1873 im Wiener Münzamte tätig. Doch keine dieser Stellen behagte ihm. Da war es nun das Glück, das ihm sein ganzes Leben treu bleiben sollte, das ihm die Möglichkeit bot, sich unter Führung des damaligen ersten Vertreters der Chemie an der Universität in Wien, Rochleder, chemisch weiter auszubilden und den Beruf zu ergreifen und zu erfassen, der seinem ganzen Wesen am meisten zusagte und dann auch von ihm in so glänzender Weise ausgefüllt wurde: als akademischer Lehrer und chemischer Forscher.

Er trat im November 1873 als Assistent bei Rochleder am zweiten chemischen Universitätslaboratorium ein. Es war aber nicht nur die Assistentenstelle, welche die glückliche Wendung in seinem Leben hervorbrachte, sondern auch ein speziell für Skraup sehr wichtiger Umstand, daß er in dieser kurzen Zeit von seinem von ihm so hochgeschätzten Chef in ein Arbeitsgebiet eingeführt wurde, das ihn während seines ganzen Lebens hauptsächlich interessierte und in dem er seine größten Triumphe feiern konnte. Es war die Chemie der Chinaalkaloide. Schon im Jahre 1874 erschien eine Arbeit über die Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure von Rochleder und Skraup[1]).

Eine zweite Arbeit über Chrysophansäure[2]) folgt. Nach dem Ableben Rochleders nahm nun Skraup ganz selbständig das Problem der Aufklärung der chemischen Natur und Konstitution des Chinins und Cinchonins auf und hat es, zwar nicht allein, aber — ohne den anderen Forschern Unrecht zu tun — wohl als erster in der Reihe gelöst.

Als A. Lieben, der Nachfolger Rochleders, die Leitung des zweiten Universitätslaboratoriums übernahm, verblieb Skraup, der inzwischen in Gießen zum Doktor der Philosophie promoviert war, in seiner Stellung. Damals lernte auch ich Skraup kennen und befreundete mich bald mit ihm. Skraup war als Assistent unter den Studenten anfangs wenig beliebt, und zwar hauptsächlich wegen seines

[1]) Anzeiger der Akad. d. Wiss., Wien **1874**, Nr. 14.

[2]) Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. **1874**, 24. Juli.

Kommandotons, den er sich als Offizier angewöhnt hatte. Doch bald änderte sich die Stimmung, und wir gewannen ihn sowohl als Assistenten, wie auch im gesellschaftlichen Verkehr immer lieber. Man mußte ihn überhaupt erst näher kennen lernen, um seine ebenso energische, wie sympathische Persönlichkeit richtig einzuschätzen. Dann traten kleine Schwächen in den Hintergrund.

In diese Zeit fällt eine kleinere Arbeit über das Berlinerblau[1]), die er auf Liebens Veranlassung unternahm. Doch bald kehrte er zu seiner alten Liebe, dem Cinchonin, zurück, und zwar erschien im Jahre 1877 seine erste selbständige Arbeit über die Chinaalkaloide in den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, der sich dann die große Anzahl der weiteren Untersuchungen später in den Monatsheften für Chemie anreiht. Wie oft ist in jedem Bande dieser Zeitschrift der Name Skraup, später meist mit dem seiner Schüler, zu lesen! Er war nicht nur ein wirkliches, sondern auch ein wirkendes Mitglied der Akademie.

Das Jahr 1878 brachte ihm eine jähe Unterbrechung seiner wissenschaftlichen Tätigkeit. Er wurde damals vom niederösterreichischen Gewerbeverein als Berichterstatter zur Pariser Weltausstellung delegiert. Da erhält er in Paris telegraphisch die Einberufungsordre zum Feldzug nach Bosnien als Leutnant in einem kroatischen Infanterieregimente. Skraup hatte militärisches Auftreten und war, wenn er einberufen war, mit Leib und Seele Soldat. Er wäre wohl auch ein vortrefflicher Berufsoffizier geworden. Deshalb bewährte er sich auch in dieser kurzen, aber sehr anstrengenden Kampagne ausgezeichnet. Für seine bravouröse Haltung als Führer einer Halbkompagnie in dem Gefechte bei Rokatiza wurde er zum Oberleutnant ernannt und ihm das Militärverdienstkreuz mit der Kriegsdekoration verliehen, eine Auszeichnung, die in österreichischen Offizierskorps sehr geschätzt wird und die nur wenigen Reserveoffizieren verliehen wurde. Der Feldzug bekam Skraup sehr gut; denn kaum zurückgekehrt, waren die Strapazen vergessen, und mit riesigem Eifer und Arbeitslust wurden die Cinchonin-Arbeiten wieder aufgenommen. Wiewohl er von früh bis abends im Laboratorium arbeitete, besuchte er oft die Hoftheater und lebte auch sonst recht gesellig, da er in vielen Gesellschaften schon wegen seiner musikalischen Talente sehr gerne aufgenommen wurde. Es war das zwar ein Kunststück, das auch nur Skraup fertig brachte, denn er war zur Bestreitung seiner Auslagen nur auf sein Assistentengehalt von sage 30 Gulden im Monat bei freier Wohnung angewiesen. Man hörte ihn aber darüber nie

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. 1876, 20. Juli.

klagen. Wie gerne erinnere ich mich noch zweier Besuche, die mir Skraup damals in den Ferien auf dem Lande machte! Auch dort faßte er alles, wenn es ihm auch ganz neu war, mit der ihm eigenen Energie an. Bei der Jagd waren aber die Erfolge gering. Dem Wilde ist er nie gefährlich gewesen, wohl aber den Nebenschützen; die Familienväter hielten sich in respektvoller Entfernung. Großartig wirkte er aber bei der Desinfektion zweier Zimmer, als ein Verwandter erkrankt war. Noch viele Jahre roch es dort nach Chlor, so gut hat er es gemacht. Eines heiteren Ereignisses der damaligen Zeit möchte ich nur erwähnen, da es für Skraups Wesen sehr bezeichnend ist. Kurz nachdem Skraup aus Bosnien zurückgekehrt war, suchte er um eine Audienz bei Sr. Majestät dem Kaiser nach, um für die Verleihung der Auszeichnung zu danken. Die Audienz wurde ihm gewährt und der Tag bestimmt. Die Aufregung in Freundeskreisen war groß, denn so etwas hatten wir noch nicht erlebt; nur Skraup war nicht aufgeregt. Als er aber von der Audienz zurückkam, war er einsilbig und wollte mit der Erzählung nicht recht voran; endlich kam es aber doch heraus. Der Kaiser war während der Audienz sehr huldvoll und stellte verschiedene Fragen an ihn. Schließlich sagte er: »Nun, Herr Oberleutnant, Ihnen ist der Feldzug gut bekommen, denn Sie sehen vorzüglich aus.« Daraufhin sprudelte Skraup in seiner Lebhaftigkeit ohne zu berücksichtigen, mit wem er sprach, heraus: »Jawohl, Eure Majestät, das sagen mir alle meinen guten Freunde!« Der Kaiser lachte daraufhin herzlich und entließ ihn sehr gnädig. Erst beim Heimweg kam Skraup darauf, daß er denn doch den Kaiser nicht hätte zu seinen guten Freunden zählen sollen. Ja zum Hofmann taugte Skraup nicht, auch später nicht, wenn er auch in jungen Jahren Hofrat wurde.

In diese Zeit, Ende der siebziger Jahre, fallen auch seine ersten einschlagenden Erfolge in der Chemie der Chinaalkaloide und schließlich seine berühmte Chinolin-Synthese, worüber ich später eingehend berichten werde. Dadurch wurde sein Name in der chemischen Welt immer bekannter.

Betreffs seiner Lebensstellung in dieser Periode wäre noch hervorzuheben, daß er sich im Jahre 1879 an der Technischen Hochschule in Wien als Privatdozent habilitierte, im Jahre 1881 auch an der Universität. In diesem Jahre gab er auch die Assistentenstelle auf und trat als Professor in die Wiener Handelsakademie ein, wo er bis 1886 wirkte. Obwohl er an der Handelsakademie in seinem Lehramte stark beschäftigt war, konnte er auch hier seine wissenschaftlichen Arbeiten erfolgreich fortsetzen. In diese Zeit fallen Untersuchungen, die er mit Mitarbeitern und Schülern veröffentlichte. Es

sind da hauptsächlich Vortmann, Schlosser, Freidl und O. W. Fischer zu nennen.

Noch eine andere bedeutende Änderung seines Lebens trat dadurch ein, daß er sich mit Sophie Trutter aus Wien verheiratete. Dieser Ehebund hat ihm denn auch durch alle die 27 Jahre nur Glück und Segen gebracht. Fünf prächtige Kinder sah er heranwachsen. Er war aber selbst auch ein idealer Ehemann und Familienvater und war glücklich im Kreise der Seinen. Damals bot sich ihm die Gelegenheit, seine materielle Position zu verbessern und eine gut dotierte Stellung in einer Chininfabrik anzunehmen. Doch er blieb lieber bei der Theorie, selbst unter den gar nicht glänzenden Verhältnissen in der Handelsakademie. Auch das sollte sich bald zum Besseren wenden. Es wurden nämlich in kurzen Intervallen einige Lehrkanzeln für Chemie an österreichischen Hochschulen frei, und zwar an der Universität Prag, an der Hochschule für Bodenkultur in Wien und am Polytechnikum in Graz. Es war selbstverständlich, daß Skraup nach den glänzenden Erfolgen seiner Arbeiten in den letzten Jahren bei der Besetzung dieser Lehrkanzeln in Vorschlag gebracht wurde. Auch ein Ruf an das Polytechnikum in Zürich kam dazu. So wurde denn Skraup im Jahre 1886 zum ordentlichen Professor der Chemie an der Technischen Hochschule in dem schönen Graz ernannt, wo er durch 20 Jahre, von Erfolg zu Erfolg schreitend, leben und wirken sollte, hochgeschätzt von Kollegen, Studenten und Mitbürgern. Aber die Verhältnisse am Polytechnikum behagten ihm nicht sonderlich; sowohl das zwar neugebaute, aber räumlich recht beschränkte chemische Institut, wie auch die den österreichischen technischen Hochschulen eigentümlichen Lehramtsverpflichtungen. Auch da trat für Skraup ganz unvermutet und sehr bald Wendung ein. Professor L. v. Pebal, der Direktor und Erbauer des schönen chemischen Institutes der Universität Graz, wurde von einem irrsinnigen Diener, den er mit Wohltaten überhäuft hatte, erstochen. Zu Ostern 1887 wurde Skraup zu seinem Nachfolger ernannt. Nun war ihm, nachdem eine medizinische Lehrkanzel, die provisorisch im chemischen Institute untergebracht war, ein anderes Heim gefunden hatte, als Leiter dieses nach meiner Ansicht schönsten und praktischsten chemischen Instituts in Österreich, die Gelegenheit gegeben, sein Talent voll zu entfalten, eine Heimstätte chemisch-wissenschaftlicher Forschung entstehen zu lassen und eine chemische Schule zu gründen. Das ist ihm denn auch unter den glücklichen Umständen, die er teils vorfand, und die ihm anderenteils auf sein Drängen zugestanden wurden, glänzend gelungen. Früher war der sogenannte Vorgeschrittene, der sich mit einer chemischen Experimentaluntersuchung befaßte, in Graz eine

Seltenheit. Nun mehrte sich die Zahl von Jahr zu Jahr, so daß es schon schwer wurde, einen Platz zu bekommen. Und alle die jungen Leute arbeiteten direkt mit ihm; er duldete es auch nicht anders, bis etwa ausnahmsweise in der letzten Zeit. Dafür war er aber auch täglich nicht einmal, sondern 8—10-mal am Arbeitstische eines jeden.

Er war im chemischen Institute Herrscher und zwar — Alleinherrscher. Das Laboratorium war das richtige Arbeitslaboratorium, die Arbeit entschuldigte auch alles, Überschreiten der Arbeitszeit, großen Glas- und Materialienverbrauch und dergl. Nur der lässige Praktikant hatte es nicht gut. Von seinen Schülern und Mitarbeitern sind meines Wissens vier in akademischen Stellungen, Prof. Vortmann, Wien, Prof. Fr. Pregl, Innsbruck, Prof. R. Kremann, Graz, und Privatdozent v. Cordier, Graz. Die anderen sind entweder in technischen Betrieben beschäftigt oder Beamte, Mittelschulprofessoren und Apotheker. Hauptsächlich die Sonn- und Feiertage waren für Skraup Arbeitstage; da war er ungestört. Wie sehr Skraup in Zeiten intensiver Arbeit selbst Hand anlegte und vor der gewöhnlichsten Verrichtung nicht zurückscheute, zeigt vielleicht folgende Tatsache: Skraup brauchte damals zur Trennung der Cincholoiponsäure und des Cincholoipons von den anderen Oxydationsprodukten Gold in größerer Menge, da die Goldsalze gut krystallisierten. Nun war die Anschaffung des Goldes für die damalige noch sehr dürftige Dotation ausgeschlossen. Er wußte es nun durchzusetzen, daß ihm vom Münzamte, ich glaube, ½ kg Gold geborgt wurde. Nun hieß es, das Gold wieder zurückzugeben. Da wurden an einem Ferialtage sämtliche Assistenten und Diener des Instituts, auch Heizer und Maschinisten versammelt, er mitten darunter, und es wurden aus einer Unmenge Schalen, Kolben und Töpfen die Goldrückstände quantitativ herausgekratzt und herausgelöst. Es war eine Höllenarbeit. Ein Unglücksstern führte sogar den ahnungslosen Pedell der phil. Fakultät in der kritischen Stunde ins Laboratorium. Kaum hatte ihn Skraup erblickt, hatte er schon eine große Schale in die Hand gedrückt und mußte, obwohl er sich energisch wehrte, kratzen und lösen, daß es eine Freude war, das heißt für uns und nicht für ihn; er war totunglücklich und mied lange das Laboratorium. Aber das Gold wurde bis auf einige Gramme zurückgewonnen, und zwar ganz rein, reiner als es von der Münze kam.

Daß Skraup auch bei Lösung von Fragen, die dem Chemie-Professor meist nicht gestellt werden, den richtigen Weg fand, möge folgendes, in Graz vielbesprochenes Erlebnis illustrieren. In einer Nacht wurde von Bubenhänden das weiße Marmordenkmal des Schöpfers des prächtigen Stadtparks, Bürgermeisters M. v. Frank,

besudelt. Der Verschönerungsverein wandte sich an Skraup, und dieser fand, daß die Flecke von Tinte herrühren und durch langwieriges Waschen mit Cyankaliumlösung fast vollkommen zu entfernen wären. Nun sah man durch viele Tage Skraup im Arbeitskittel mit einem Assistenten und einem Diener, nur durch eine Blahe vor den Blicken der promenierenden Menge geschützt, den marmornen Bürgermeister so waschen, daß man weithin das Cyankalium roch; und die Flecke verschwanden fast vollkommen. Es wurde damals das Bonmot kolportiert, daß Graz die nobelste Stadt Österreichs sei, da es einen Hofrat und berühmten Gelehrten als Fleckputzer engagiert habe.

Skraup hatte auch das Talent, sich mit den ihm zu Gebote stehenden Mitteln bei der Lösung irgend einer ihn interessierenden Aufgabe helfen zu können. So legte er sich, nachdem ihm die Auffindung und Isolierung der Cellobiose, der aus der Cellulose entstehenden Biose gelungen war, die Frage vor, ob die Cellobiose nicht bei der Keimung von Pflanzen im Dunkeln entsteht. Zu ihrer Lösung verwendete er kurz entschlossen das schöne optische Zimmer: der glänzende Fußboden wurde handhoch mit feuchten Sägespänen belegt und Bohnen ausgesät. Die Freude an unserem Gemüsegarten war groß, als die Bohnen ihre blaßgelben Blättchen herausstreckten, aber leider enthielten sie Cellobiose nicht.

Seine Vorlesungen über allgemeine Chemie waren für die Anfänger, für die sie ja bestimmt waren, sehr belehrend und anregend. Skraup experimentierte in der Vorlesung sehr viel und war darin äußerst geschickt. Alle neuen Entdeckungen wurden, so weit es die Mittel erlaubten, experimentell vorgeführt. Es war daher selbstverständlich, daß er deshalb, wie auch wegen seines sehr klaren und temperamentvollen Vortrages, den er immer frei hielt, von einer großen Zahl begeisterter Hörer umgeben war.

Doch nicht allein dem Laboratorium und der Vorlesung widmete er seine ganze Arbeitskraft, er brachte auch den Fakultäts- und allgemeinen Universitätsangelegenheiten großes Interesse entgegen. Bei allen Sitzungen und Kommissionen beteiligte er sich eifrig. Die Wertschätzung der Kollegen zeigte sich dadurch, daß er zweimal zum Dekan und im Jahre 1903—1904 zum Rektor gewählt wurde. Obwohl er während des Rektorjahres dem Laboratorium weniger Zeit widmen konnte, war er doch Rektor mit Leib und Seele, nicht nur aus Pflichtgefühl, sondern auch aus Freude daran. Eine Anzahl von Neuerungen, die alte und unzeitgemäße Gewohnheiten abschafften und sich auch erhalten haben, verdankt die Universität dem Rektor Skraup. Auf Details will ich nicht eingehen. Im großen und ganzen hat er auch als Rektor seine Ideen zur Ausführung gebracht, und die Uni-

versität kann ihm nur dankbar sein. Auch für die volkstümlichen Universitätskurse interessierte er sich sehr, leitete deren Einrichtung in und außerhalb Graz und hielt selbst alljährlich solche Kurse ab.

So verlebte er im emsigsten Schaffen und nie erlahmender Arbeitslust 20 Jahre in dem ihm nun auch so lieb gewordenen Graz. 1900, nach dem Tode Weidels, erhielt er eine Berufung nach Wien als Leiter des Ersten Chemischen Universitätslaboratoriums. Doch konnte er sich damals von Graz und den so angenehmen Verhältnissen im Laboratorium nicht trennen und lehnte ab, zur größten Freude der Studenten und Kollegen. Ganz anders aber lagen die Verhältnisse im Jahre 1906. A. Lieben trat in den Ruhestand, und die Leitung des Zweiten Chemischen Universitätslaboratoriums, in dem er seinerzeit als Assistent die akademische Karriere begonnen hatte, wurde ihm unter Gewährung pekuniärer Vorteile und — was für Skraup am meisten in die Wagschale fiel — unter Zusicherung eines nach seinen Intentionen zu errichtenden Neubaues angetragen. Diesen so überaus ehrenvollen Ruf konnte Skraup nach seiner Ansicht nicht ablehnen. er übersiedelte schweren Herzens im Herbste 1906 nach Wien. Leicht wurde es ihm nicht, und wie oft versicherte er mir bei gelegentlichen Besuchen, daß er sich eigentlich immer als Grazer fühle. Trotz des schweren Scheidens hatte er sich doch auch in Wien bald eingewöhnt. Das Hauptinteresse nahm für Skraup in Wien der Neubau in Anspruch, die Führung und Einrichtung des Laboratoriums trat in zweite Linie. Nur die wissenschaftlichen Arbeiten wurden wegen der verschiedenen anderen Abhaltungen keineswegs vernachlässigt; eine Anzahl von vorgeschrittenen Chemikern meldete sich, und neben der Ausarbeitung älterer Untersuchungen wurden auch neue Probleme, wie in letzter Zeit das Studium eigentümlicher Capillaritätserscheinungen, begonnen. So herrschte denn auch in Skraups Wiener Laboratorium ein reges wissenschaftlichen Leben Ich möchte bei dieser Gelegenheit noch hervorheben, daß Skraup auch den Salzburger Hochschulbestrebungen und Vorträgen das größte Interesse entgegenbrachte; alljährlich im September erschien er in Salzburg und hielt Vorträge. Die Vorschläge und Pläne für den Neubau wurden immer aufs neue abgeändert. Schließlich wurde scheinbar eine Einigung erzielt, und Skraup war voll der besten Hoffnungen. Da machte nun Vater Hein durch alle diese schönen Pläne einen dicken Strich.

Skraup wurde, wie es ja bei seinen großen Erfolgen leicht erklärlich ist, vielfach ausgezeichnet. Doch waren die Auszeichnungen fast durchaus wissenschaftlicher Natur, mit Ausnahme des Militärverdienstkreuzes, das er sich vor dem Feinde erkämpft, und des

Hofratstitels, der ihm noch in jungen Jahren verliehen wurde. Er erhielt von der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften den Lieben-Preis, wurde noch jung an Jahren korrespondierendes und bald darauf wirkliches Mitglied der Kaiserl. Akademie in Wien, war Ehrendoktor der Deutschen Technischen Hochschule in Prag und Mitglied verschiedener wissenschaftlichen Gesellschaften. Die Deutsche Chemische Gesellschaft wählte ihn 1882 und 1889 zum auswärtigen Ausschußmitglied, 1909 zum Vizepräsidenten.

Skraups wissenschaftliche Abhandlungen.

Ich glaub am besten den Intentionen der Leitung der Gesellschaft zu entsprechen und mich auch dadurch am leichtesten den Wünschen betreffs des Umfanges dieses Referates anzupassen, wenn ich die so überaus große Zahl von wissenschaftlichen Publikationen Skraups nicht in chronologischer Reihenfolge durchspreche, sondern ohne Rücksicht auf ihre Entstehung in größere, durch ihren Inhalt bedingte Gruppen einteile und behandle. Ich muß nur bemerken, daß meine Literaturangaben vielleicht einige Publikationen, besonders von Mitarbeitern, deshalb nicht berücksichtigen können und daher auf Vollständigkeit keinen Anspruch erheben. Ein fast vollständiges Literaturverzeichnis der Skraupschen Arbeiten enthält der treffliche Nachruf, den Prof. J. **Pollak** in der Österreichischen Chemiker-Zeitung Nr 20, 1910 auf Skraup schrieb. Ich werde demgemäß die Publikationen Skraups in folgende Gruppen gliedern: 1. Die Chinolin-Synthese und die Konstitutionsbestimmung der Pyridincarbonsäuren. 2. Untersuchungen über die Chinaalkaloide. 3. Die Arbeiten über Kohlehydrate. 4. Untersuchungen über Eiweißkörper. 5. Die nicht obigen Gebieten zugehörigen Arbeiten.

Über die Synthese des Chinolins und die Konstitutionsbestimmung der Pyridincarbonsäuren.

Im Jahre 1880 veröffentlichte Skraup seine erste Mitteilung[1]) über die Synthese des Chinolins aus Nitrobenzol und Anilin, Glycerin und Schwefelsäure. Durch das Studium gewisser Spaltungsprodukte verschiedener Alkaloide kam man zu der Überzeugung, daß dieselben Derivate des Pyridins und Chinolins vorstellen. Zur sicheren Identifizierung war es deshalb notwendig, die zu diesen Gruppen gehörigen Derivate herzustellen. Das Pyridin und Chinolin selbst war aber nur schwer erhältlich und die Darstellung seiner Derivate umständlich.

[1]) Monatsh. f. Chem. 1, 316.

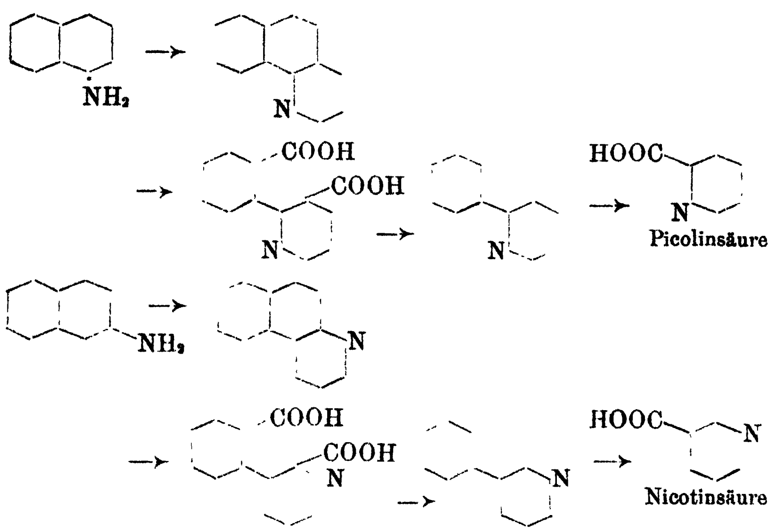
Da kam nun die Skraupsche Synthese, die nicht nur den Stammkörper, das Chinolin, billig und in jeder Menge lieferte, sondern auch durch Variierung der Ausgangsprodukte die synthetische Darstellung ganz bestimmt gebauter Derivate gestattete, sehr gelegen. Skraup gibt in seiner 1. Mitteilung selbst an, daß er den Anstoß zur Durchführung der Synthese durch die Arbeit Graebes erhielt, der das Alizarinblau für ein Anthrachinolin-Derivat erklärte und seine Entstehung durch Wasseraustritt aus Nitroalizarin und Glycerin deutete, wie auch durch die Chinolin-Synthese von Königs aus Anilinacrolein. In kurzen Intervallen erscheinen nun die ausführlichen Beschreibungen der Synthesen des Chinolins, wie auch — zum Teil mit einigen Mitarbeitern — verschiedener, durch den Verlauf der Synthese konstitutionell sichergestellter Derivate desselben. So beschrieb er[1]) das Chinolin, das *o*- und *p*-Toluchinolin und das α-Naphthochinolin, ferner mit A. Schlosser[1]) die *m*-, *p*- und *o*-Chinolinbenzcarbonsäure. Durch Oxydation des Chinolins erhielt er die zweibasische Chinolinsäure, die er mit der von Hoogewerff und van Dorp erhaltenen identifizierte.

Des weiteren berichtet er[2]) über die Synthesen der drei Oxychinoline, von denen er in einer zweiten Mitteilung[3]) das *p*-Oxychinolin mit dem aus der Xanthochinsäure erhaltenen identifizierte, wodurch deren Konstitution festgestellt wurde. Mit G. Vortmann[4]) führte er die Synthese des aus dem *m*- und *p*-Diamidobenzol entstehenden Phenanthrolins und Pseudophenanthrolins durch und weist die Konstitution der daraus entstehenden Dipyridylcarbonsäuren nach. Es wurden daraus die Dipyridyle dargestellt und nachgewiesen, daß durch Reduktion des *m*-Dipyridyls das dem Nicotin isomere Nicotidin entsteht. In Gemeinschaft mit O. W. Fischer stellte er auch ein Methylphenanthrolin und zwei Dichinolyle dar[5]). Einen sicheren Beweis für die der Synthese nach zwei Deutungen zulassenden Konstitution der *m*-Derivate des Chinolins brachte die von Skraup und Brunner[6]) durchgeführte Synthese der *ana*-Chinolinbenzcarbonsäure aus substituierter Terephthalsäure.

Von Freydl[7]) wurden auf Skraups Veranlassung β-Cyanchinolin und *m*-Chlorchinolin dargestellt. Er selbst gewann mit Cobenzl neben dem schon früher erhaltenen α-Naphthochinolin das β-Naphthochinolin[8]), oxydierte diese schließlich zu Picolin- resp. Nicotinsäure und erbrachte dadurch einen strikten Beweis der Stellung der

[1]) Monatsh. f. Chem. **2**, 139, 518. [2]) Monatsh. f. Chem. **3**, 531.
[3]) Monatsh. f. Chem. **4**, 695. [4]) Monatsh. f. Chem. **3**, 570; **4**, 509.
[5]) Monatsh. f. Chem. **7**, 139. [6]) Monatsh. f. Chem. **5**, 523, 417; **6**, 546.
[7]) Monatsh. f. Chem. **8**, 580. [8]) Monatsh. f. Chem. **4**, 436.

Carboxylgruppen in diesen Säuren. Dieser von Skraup durch die Synthese und Oxydation der Naphthochinoline erbrachte Nachweis der Konstitution der betreffenden Säuren ist nach meiner Ansicht eine der schönsten und klarsten Strukturforschungen in der organischen Chemie und läßt sich ruhig etwa den klassischen Arbeiten Graebes über das Naphthalin oder Ladenburgs über die Ortsisomerie in den Benzolderivaten zur Seite stellen. Die zwei schlichten Formelreihen:



sprechen deutlicher als es Worte können. Jeder Dozent der Chemie, der ein Kolleg über cyclische Verbindungen gelesen hat, wird bemerken, wie überzeugend dieser Ortsbeweis auf die Zuhörer wirkt. Es ist eine wahre Freude, denselben vorzutragen. Skraup äußerte sich selbst einmal mir gegenüber, daß ihm diese Untersuchung eigentlich die liebste aller seiner Arbeiten sei.

Auch das *p*-Chinanisol wurde von ihm [1]) aufgebaut und durch Hydrierung in ein Tetrahydroderivat übergeführt, das er wegen der Ähnlichkeit mit den Thalliumsalzen Thallin nannte, und an dem starke antiseptische Eigenschaften beobachtet wurden. Doch hat sich dasselbe im Arzneischatz nicht erhalten und wird heutzutage wohl kaum mehr verschrieben. Damit war der einzige Versuch Skraups, seine wissenschaftlichen Forschungen auch pekuniär zu verwerten, erfolglos. Schließlich wären hier noch zwei von Skraup beeinflußte Arbeiten

[1]) Monatsh. f. Chem. **6**, 760, und **10**, 701 (Srpek).

zu nennen, und zwar von R. Haid[1]) über Nitro-α-naphthochinoline und von H. Heppner[2]) über Nitro-β-naphthochinoline.

Untersuchungen über die Chinaalkaloide.

Diese Untersuchungen, die Skraup vom Beginn seiner wissenschaftlichen Laufbahn bis zu seinem Lebensende unablässig beschäftigten, sind in einer sehr großen Zahl von Abhandlungen niedergelegt. Um den Leser nicht zu ermüden, will ich mich darauf beschränken, die aus diesen Untersuchungen sich ergebenden, für die Konstitution der Chinaalkaloide wichtigen Tatsachen hervorzuheben, und von Details, wie interessant sie auch manchmal wären, absehen.

Schon in seinen ersten selbständigen Untersuchungen konnte Skraup für das Cinchonin, dessen empirische Formel bis dahin unsicher war, die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ nachweisen und für das Chinin die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ bestätigen[3]), wodurch erst die Grundlage zu einem weiteren Studium gegeben wurde. Für das Cinchonidin wies er mit Vortmann die Isomerie mit Cinchonin und die Identität mit Hesses Homocinchonidin nach, wie auch, daß das Cinchotin (Hydrocinchonin) im Handelscinchonin als Nebenalkaloid enthalten ist. Sehr wichtig fur die spätere Entwicklung der ganzen Frage war der Nachweis der Ameisensäure[4]) neben Cinchotenin bei der Oxydation des Cinchonins mit Permanganat, da er zur Annahme der Vinylgruppe durch Skraup führte. Auch das Cinchonidin, Chinin und Chinidin gaben Ameisensäure. Bei der Oxydation des Chinchonins und des Cinchonidins mit Chromsäure erhielt Skraup[5]) die Cinchoninsäure, die er früher als Carbocinchoninsäure bezeichnet hatte; er stellte die Formel $C_{10}H_7NO_2$ fest und wies ihre Identität mit der von Weidel aus Cinchonin und Salpetersäure und von Königs erhaltenen Säure nach, wie auch ihre Natur als Chinolincarbonsäure. Ebenso wurde aus Chinin und Chinidin[1]) die Chininsäure erhalten, in die Xanthochinsäure übergeführt und als *m*-Oxycinchoninsäure definiert.

Ich möchte an dieser Stelle noch hervorheben, daß Skraup in diesen Arbeiten schon weitgehende Schlüsse auf die Konstitution der Alkaloide zieht, die alle eingetroffen sind. Er spricht schon hier von der Chinolinhälfte des Cinchonins und der anderen, noch unbekannten, eine Bezeichnung, die von ihm eingeführt wurde. Des weiteren wer-

[1]) Monatsh. f. Chem. **27**, 315. [2]) Monatsh. f. Chem. **27**, 1045.

[3]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien, 2. Abt. 1878 11. Juli, 18. Juli; 1879 10. Juli, 17. Juli und diese Berichte **11**, 311 und 1516 [1878].

[4]) Diese Berichte **12**, 230, 1104, 1107 [1879].

[5]) Monatsh. f. Chem. **2**, 587.

den die Pyridin-tri-, -di- und -monocarbonsäuren dargestellt und ihre Konstitution bewiesen, ebenso auch die γ-Stellung der Cinchoninsäure. Die beiden folgenden Formeln werden vielleicht am deutlichsten die bis zu dieser Zeit von Skraup gefundenen Tatsachen illustrieren:

$$\underbrace{\underset{\text{Chinolin}}{C_9H_6N} - C - C_9H_{16}NO}_{\text{Cinchonin}}; \qquad \underbrace{\underset{\text{Methyl-oxychinolin}}{C_{10}H_8NO} - C - C_9H_{16}NO}_{\text{Chinin.}}$$

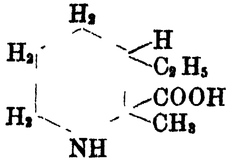
Nun trat Skraup an die Erforschung der bis dahin noch ganz unaufgeklärten zweiten Hälfte experimentell heran. Ich möchte hierbei noch Folgendes bemerken. Ziemlich in dieselbe Zeit fallen die ebenso erfolgreichen und wichtigen Untersuchungen der Chinaalkaloide von Königs in München, und es ist beim Lesen dieser Arbeiten oftmals schwer oder unmöglich zu sagen, ob die Schlüsse, welche die beiden Forscher für die Konstitution gezogen haben, auf Grund der eigenen oder der anderen Befunde erfolgten. Es haben eben beide, wenn auch unabhängig und an verschiedenen Orten, doch gemeinsam gearbeitet und zwar, was besonders hervorzuheben ist, in vollkommener Harmonie. Prioritätsreklamationen und derlei unerfreuliche Differenzen gab es nicht; beiden war es nur um die Sache und die Erforschung der Wahrheit zu tun. Erleichtert wurde ja das glückliche Verhältnis durch die so durchaus liebenswürdige Persönlichkeit Königs'.

Die Untersuchung der bei der Oxydation des Cinchonins und Chinins neben der Cinchoninsäure, aber aus der zweiten Hälfte entstehenden Sirupe war äußerst schwierig und ein experimentelles Kunststück Skraups[1]). Es gelang ihm schließlich, die im reinen Zustande schön krystallisierenden Oxydationsprodukte: Cincholoipon, $C_9H_{17}NO_2$, Cincholoiponsäure, $C_8H_{13}NO_4$, und das Kynurin, C_9H_7NO, zu isolieren. Von dem Kynurin, einem Oxychinolin, gelang es ihm nachzuweisen, daß es aus der Cinchoninsäure, also aus der ersten Hälfte stammt. Durch diesen Befund wie auch dadurch, daß auf seine Veranlassung Schniderschitsch[2]) und Wurstl[3]) dieselben Oxydationsprodukte aus dem Cinchonidin und Chinidin erhielten, hatte nun Skraup die von ihm schon früher gemachte Annahme bewiesen, daß die zweite Hälfte im Molekül dieser Alkaloide identisch ist, und der Unterschied im Baue seinen Grund nur in der Chinolin-Hälfte hat. Da er aus dem Cincholoipon Äthylpyridin und nur dieses erhielt,

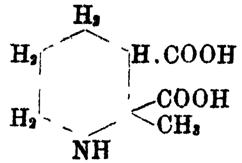
[1]) Monatsh. f. Chem. **7**, 517; **9**, 783; **10**, 39, 727.

[2]) Monatsh. f. Chem. **10**, 51. [3]) Monatsh. f. Chem. **10**, 65.

nimmt er eine Äthylgruppe an und sprach den Säuren damals folgende Konstitutionsformeln zu:



Cincholoipon,



die er wohl bald ändern mußte.

Ferner vermutet er, daß in den Alkaloiden der Äthylpiperidin-Rest mit der Chinolin-Hälfte durch eine Brücke von zwei Kohlenstoffatomen verbunden sei. Skraup und Würstl[1]) untersuchten hierauf auch das aus Cinchonin und Chinin entstehende Cinchonicin und Chinicin und kommen dadurch zur Besprechung der sogenannten Pasteurschen Umlagerung. Sie fassen ihre Erfahrungen darin zusammen, daß alle sechs Alkaloide (Cinchonin, Cinchonidin, Cinchonicin, Chinin, Chinidin, Chinicin) ganz gleichmäßig aufgebaut sind, da sie dieselben Spaltungsprodukte geben, und daß der Grund der optischen Aktivität der Alkaloide in der Asymmetrie des Kohlenstoffatoms liegt, das die Verknüpfung der beiden Hälften vermittelt. Des näheren beschäftigt sich Skraup[2]), teilweise mit R. v. Bucher, Ratz, Fortner und v. Konek, mit dem Teninen; sie enthalten eine OH- und eine CO_2H-Gruppe, und da bei der Oxydation des Cinchonins zu Cinchotenin ein Kohlenstoffatom als Ameisensäure abgespalten wird, nimmt Skraup im Cinchonin eine Vinylgruppe an und formuliert die Körper folgendermaßen:

$$C_{17}H_{18}N_2{<}^{CH=CH_2}_{OH}\ ;\quad C_{17}H_{18}N_2{<}^{COOH}_{OH}\ ;\quad C_{17}H_{18}N_2{<}^{CH_2.CH_3}_{OH}\ .$$

Cinchonin — Cinchotenin — Cinchotin

Ferner weist er in Übereinstimmung mit Königs nach, daß das von ihm bei der Oxydation erhaltene Cincholoipon aus beigemengtem Cinchotin entsteht und reines Cinchonin nur Merochinen und Cincholoiponsäure liefert, deren Zusammensetzung er nochmals feststellt. In einer weiteren Mitteilung[3]) beschreibt er die Bildung der Loiponsäure, $C_7H_{11}NO_4$, bei der Oxydation der Cincholoiponsäure. Sodann berichtet Skraup[4]) über die sehr interessante und abnorm verlaufende

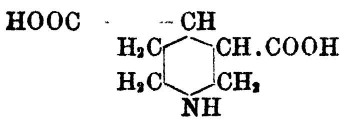
[1]) Monatsh. f. Chem. **10**, 220.

[2]) Monatsh. f. Chem. **15**, 1159; **14**, 598; **15**, 787, **16**, 62, 321.

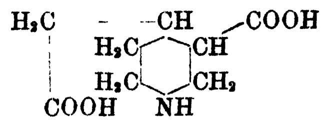
[3]) Monatsh. f. Chem. **17**, 365.

[4]) Monatsh. f. Chem. **21**, 879; vergl. auch Piccoli, **23**, 269 und Swoboda, 842.

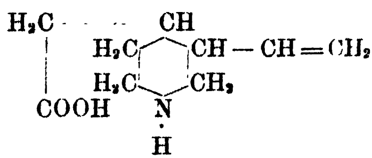
Hoffmannsche Reaktion der Cincholoiponsäure, die er durch die Synthese der stickstofffreien Säure sicher aufklärte. Er stellt dadurch die Konstitution der Cincholoiponsäure endgültig fest. Die Resultate dieser eben skizzierten, so erfolgreichen Untersuchungen von **Skraup** und **Königs**, die ja mit denen von v. **Miller** und **Rhode**, wie auch den neuesten von **Rabe** ziemlich übereinstimmen, mögen folgende Formelbilder veranschaulichen:



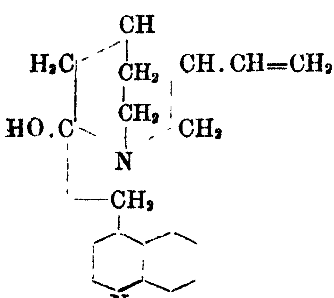
Loiponsäure



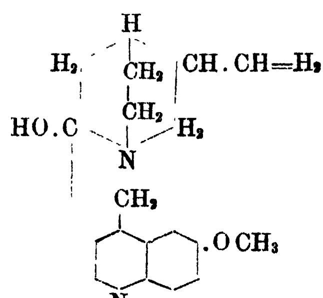
Cincholoiponsäure



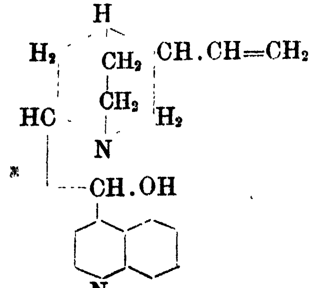
Merochinen



Cinchonin



Chinin



Cinchonin (neueste Formel von **Rabe**).

Zu dieser Gruppe von Untersuchungen gehört schließlich noch eine Anzahl von Arbeiten, die Skraup mit verschiedenen Mitarbeitern[1]) über die Umlagerungen der Chinaalkaloide bei Einwirkung von Säuren und Bildung verschiedener isomerer Basen veröffentlichte. Es wurde in allen diesen Arbeiten ein äußerst umfangreiches Material zusammengetragen, so daß eine eingehende Besprechung der Ergebnisse zu weit führen würde, zumal das angestrebte Resultat, nämlich eine Erklärung dieser eigentümlichen Isomerien, nicht erreicht wurde. Skraup sieht zwar den Grund der Isomerie in der Doppelbindung und setzt Isomerie, wie bei Fumar- und Maleinsäure, voraus; es zeigten sich aber noch so viele Unklarheiten, daß sichere Schlüsse trotz der unendlichen aufgewandten Mühe nicht gezogen werden können. In allerletzter Zeit soll Skraup mit einigen Schülern die Reduktion der Chinaalkaloide wieder aufgenommen haben, doch ist darüber noch nichts veröffentlicht.

Untersuchungen über Kohlehydrate.

Den Anstoß zu diesen Untersuchungen gaben verschiedene Benzoylierungsversuche, die Skraup[2]) anstellte, um die Baum-Baumannsche Methode zu studieren. Es wurden Phenole, mehrwertige Alkohole und die Zuckerarten benzoyliert. Das wichtigste Resultat dieser Untersuchung war der Nachweis, daß das Pentabenzoat der Glykose nicht mit Phenylhydrazin reagiert, sich also nicht wie ein Aldehyd verhält. Anschließend daran wurden durch Pum[3]) Benzoyl-glykosamine beschrieben. Bald darauf wurden von ihm mit einigen Mitarbeitern[4]) die Acetochlorderivate der Glykose, Galaktose, des Milchzuckers, der Maltose wie auch die daraus entstehenden Glykoside dargestellt. Die mit Hilfe dieser Körper versuchten Synthesen von höher molekularen Kohlehydraten gelangen aber nicht. Einen in chemischer wie physiologischer Beziehung durchschlagenden Erfolg er-

[1]) Monatsh. f. Chem. **12**, 431. Pum, **12**, 582. Schubert, **12**, 667 Neumann, **13**, 651. Pum, **13**, 676. Skraup, **14**, 428. Pum, **15**, 446; **16**, 68. Langer, **20**, 157, 151. Skraup, **18**, 411. v. Cordier, **19**, 461. v. Arlt, **20**, 425. Skraup, **20**, 571. Hlavnicka, **22**, 191. Skraup, **22**, 253. Schmid, **22**, 803. Widmar, **22**, 976; **21**, 535. Zwerger, **22**, 1083, 1097. v. Pecsics, **23**, 443. Zwerger, **23**, 455; **24**, 119. Kaas, **25**, 1145; **26**, 119. Coponi und Medanitsch, **21**, 512. Skraup, **20**, 291. Egerer, **24**, 669.

[2]) Monatsh. f. Chem. **10**, 389, 401, 721.

[3]) Monatsh. f. Chem. **12**, 435.

[4]) Monatsh. f. Chem. v. Arlt, **22**, 144. Kremann, **22**, 375, 1037. Bodakt, **23**, 1. Forg, **23**, 44; **24**, 357. Ditmar, **23**, 865.

zielte Skraup in Gemeinschaft mit König[1]) beim Studium der schon von Franchimont dargestellten, aber unrichtig gedeuteten Acetylderivate der Cellulose. Er wies nach, daß hier das Octacetylderivat einer neuen und durchaus leicht und krystallisiert darstellbaren Biose vorliege, die er Cellobiose nennt. Sie ist von allen bisher dargestellten, auch von der Maltobiose verschieden und geht bei der Inversion vollständig in Glykose über. In physiologischer Beziehung ist die Arbeit deshalb von größter Bedeutung, weil dadurch die Auffassung, die wohl von den meisten Physiologen geteilt wurde, daß der Aufbau der Cellulose in der Pflanze aus Zucker über die Stärke erfolgt, hinfällig wird, da schon das erste Glied in der verwickelten Kette von Kondensationen, die von der Glykose zu Stärke oder Cellulose führt, ein anderes ist. Die beiden Polysaccharide haben viel weniger gemeinsam, als bisher angenommen wurde. Ich halte die Entdeckung der Cellobiose für den schönsten und wichtigsten Erfolg seiner Grazer Periode, die allein genügen würde, ihm einen dauernden Ehrenplatz unter den Naturforschern zu sichern. Auf Skraups Anregung wurde von Pregl[2]) auch das Acetylprodukt der löslichen Stärke dargestellt, wie auch von v. Hardt[3]) die Acetcellobiose untersucht und auch aus Oxycellulosen dargestellt. Schließlich wäre noch eine sehr interessante Abhandlung von Skraup in Gemeinschaft mit Geinsperger, v. Knaffl, Menter und Sirk über Stärke, Glykogen und Cellulose[4]) zu erwähnen, wobei er die Molekulargröße dieser Polysaccharide nach einer neuen chemischen Methode zu bestimmen versuchte. Er fand nämlich, daß die Polysaccharide durch Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas zunächst nicht gespalten werden und Monochlorpolyacetylderivate entstehen. Aus dem Chlorgehalt kann man dann das Molekulargewicht berechnen, selbstverständlich nur als Minimalwert. Er fand auf diese Weise für lösliche Stärke M = 7440, für Glykogen M = 16350, für Cellulose M = 5508, also erhebliche Unterschiede gegen die nach anderen Methoden gefundenen Molekulargewichte.

Eiweißuntersuchungen.

Der leitende Gedanke, der Skraup zur Ausführung seiner Untersuchungen über das Eiweiß führte, war, wie ich verschiedenen Äußerungen seinerseits entnehme, folgender: Die älteren Eiweißuntersuchungen haben uns wenig und nichts wesentliches über das Eiweiß gesagt. Durch die so geniale Idee E. Fischers, auf synthetischem

---

[1]) Monatsh. f. Chem. **22**, 1011; vergl. auch Hamburger, diese Berichte.
[2]) Monatsh. f. Chem. **22**, 1043. [3]) Monatsh. f. Chem. **28**, 63, 73.
[4]) Monatsh. f. Chem. **26**, 1415.

Wege dem Problem näher zu treten, die zur Entdeckung und Darstellung der Polypeptide — sowohl synthetisch, wie aus dem Eiweiß — führte, wurde die Struktur des hydrolysierten, also aufgespaltenen Eiweißes geklärt. Nach Skraups Ansicht war es nun notwendig, höher molekulare Eiweißderivate auf Grund der neueren Erfahrungen in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen. Wenn man Skraups Eiweißarbeiten überblickt, muß man aber nach meiner Ansicht sagen, daß sie nur eine Ergänzung und Erweiterung der bereits gefundenen Resultate brachten. Die Schwierigkeiten, die die Eiweißkörper der chemischen Untersuchung bieten, wurden auch von ihm nicht überwunden. Er war aber fest überzeugt, auch auf diesem Gebiete Erfolge zu erzielen, und äußerte sich noch heuer zu Ostern, daß er über Eiweiß weiter arbeiten werde, so lange er überhaupt arbeiten könne.

Zurückgeschlagen fühlte er sich nicht. Ob er auf seinem Wege schließlich Erfolge gehabt hätte, darüber zu diskutieren wäre wohl müßig. Eine ganz kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der hierher gehörigen Untersuchungen möge daher genügen. Er führte zuerst mit einer großen Zahl von Mitarbeitern die völlige Hydrolyse von Casein und Gelatine[1]), wie auch die unvollständige Hydrolyse durch Einwirkung von Säuren oder Alkali durch. Auch die Einwirkung von salpetriger Säure, die schon von anderen Chemikern in ihrer Wirkung auf Eiweißkörper untersucht wurde, hat er studiert. Es wurden zwar einige neue Spaltungsprodukte aufgefunden, deren Struktur aber nicht festgestellt werden konnte; im großen und ganzen wurden aber nur die schon bekannten nachgewiesen, wenn auch manchmal in anderen Mengenverhältnissen. Auch die Einwirkung von salpetriger Säure brachte eigentlich nichts Neues. Durch alle diese mühevollen Untersuchungen wurde nur ein, vielleicht später wertvolles Material zusammengetragen. Auch die Einwirkung von Jodmethyl und nachherige Hydrolyse wurde untersucht, aber hierbei ebenfalls keine greifbaren Resultate erhalten.

Es wären schließlich noch einige zum Teil noch sehr interessante Untersuchungen zu erwähnen, die in keine der besprochenen Gruppen

---

[1]) mit Zwerger, Haeckel, Adensamer, Hörnes, Barber, Weitzenböck, Witt, v. Hardt, Taxl, Sydlowski, Kudielka, Hummelsberger, Samez, Weber, Krause, Lampl, Gupta, Pfannl.

Monatsh. f. Chem. **25**, 633; **26**, 243, 633, 1217, 1343, 1403; **27**, 379, 601, 631, 663, 821, 831; **29**, 791, 351, 15, 779, 55, 451, 255, 29, 59; **30** 287, 467, 289, 125, 363, 767; **31**, 81, 143.

einzureihen sind. So wurde von Skraup[1]) ein ihm von Merck zur Untersuchung übergebenes Nebenalkaloid des Cocains als Benzoylecgonin erkannt und in das Cocain übergeführt. Auch mit dem Morphin[2]) beschäftigte er sich und wies mit Wiegmann nach, daß dasselbe beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Äthyl-methylamin, das Kodein Äthyl-dimethylamin liefert. In zwei Mitteilungen[3]) beobachtet Skraup einige bis dahin unbekannte Übergänge von Malein- in Fumarsäure. Er findet, daß die Umwandlung durch Säuren, durch Wasser und durch nebenher verlaufende Prozesse möglich ist, aber eine Beziehung zwischen dem Leitungsvermögen der Säure und der Umwandlung nicht besteht. Auch Säuren, die nicht faßbare Additionsprodukte liefern, bewirken Umwandlung.

Trotzdem spielen Additionsprodukte bei der Umwandlung eine wichtige Rolle und bewirken katalytisch Umlagerung. Er spricht sich daher entschieden gegen die alte Wislicenussche Hypothese aus, äußert aber auch gegen die von Anschütz aufgestellte Lactonformel der Maleinsäure Bedenken. Ferner beobachtet er, daß trockne Maleinsäure in Fumarsäure und Äpfelsäure übergeht. Angeregt durch diese Untersuchung, veröffentlicht er eine kleine Studie über Doppelbindung[4]). Auch eine Untersuchung von Bleitetrachlorid von Friedrich[5]) sei erwähnt. Ferner veröffentlicht er eine optische Methode zur Bestimmung der Affinität organischer Basen[6]). v. Siebenrock[7]) berichtete über das Trocknen von feuchtem Äther und Priglinger[8]) über die Entstehung von Dimethylpyron aus Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure.

Die letzten Untersuchungen Skraups mit einigen Mitarbeitern[9]) beschäftigen sich mit dem capillaren Aufstieg von Flüssigkeiten und Salzlösungen. Sie wurden durch eine Mitteilung Holmgreens angeregt, der auf diese Weise den Salzsäure-Gehalt des Magensaftes zu bestimmen versuchte. Sie sind noch nicht abgeschlossen, haben aber schon einige interessante und vielversprechende Resultate ergeben. Ich möchte nur einiges hervorheben. Die Messungen der Steighöhe wurden auf gewöhnlichem Filtrierpapier vorgenommen; aschehaltiges adsorbiert energischer und zwar durch mechanischen Einfluß der Asche.

[1]) Monatsh. für Chem. **6**, 556. [2]) Monatsh. für Chem. **10**, 101, 732.
[3]) Monatsh. für Chem. **9**, 323; **12**, 107; **14**, 501.
[4]) Monatsh. für Chem. **12**, 146. [5]) Monatsh. für Chem. **14**, 505.
[6]) Monatsh. für Chem. **15**, 775. [7]) Monatsh. für Chem. **30**, 795.
[8]) Monatsh. für Chem. **31**, 363.
[9]) Monatsh. für Chem. **30**, 675, 773; mit Krause und v. Biehler, **31**, 753; mit v. Biehler, Lang, Philippi und Priglinger, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., 30. Juni 1910.

Temperatur, wie indifferente Beimischungen des Wassers haben Einfluß. Die Salze zerfallen hierbei in zwei Hauptklassen; die einen steigen so hoch wie das Wasser, es sind das die Salze der Alkalien und Erden, die anderen viel weniger hoch. Ein erheblicher Einfluß des Anions auf die Steighöhe des Kations ist nicht zu bemerken. Ohne auf die Details näher einzugehen, spitzt sich nach Skraups Ansicht die Frage dahin zu, ob der Zustand einer Lösung in capillaren Gefäßen ein anderer ist als sonst. Doch ist dieselbe noch nicht gelost.

Damit hätte ich nun, wenn auch fur die Fülle des Stoffes sehr kurz, die wissenschaftlichen Ergebnisse der Untersuchungen Skraups durchgesprochen.

Ein Naturforscher und Gelehrter, wie Skraup, baut sich sein Denkmal selbst: »durch seine Arbeiten«. Trotz großen Interesses fur theoretische Spekulationen lag seine Starke im Experiment, darin war er Meister. Und auch Glück, diese Gottesgabe, die ein Chemiker so notwendig braucht, hatte er; er hatte es beim Experiment, er hatte es in seiner Karriere, er hatte es in seiner Ehe wie in der Familie, er hatte es auch bei seinem Tode. Wie furchtbar derselbe für die Angehorigen, wie traurig für die Freunde, für ihn war er glücklich. Ohne lange Krankheit und Leiden ging er von uns.

Er war eben ein Liebling der Gotter.



Schotten

CARL SCHOTTEN.

Am 9. Januar 1910 ist der Geheime Regierungsrat Professor Dr. C. Schotten nach kurzem schwerem Leiden durch den Tod abgerufen worden.

Schotten war seit langen Jahren Mitglied des Vorstandes unserer Gesellschaft und, einem Wunsche dieses Vorstandes folgend, habe ich die nachstehenden Gedenkworte zur Wiedergabe in unseren Berichten niedergeschrieben. Aber weit uber den Kreis der Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft hinaus ist das Hinscheiden Schottens schmerzlich empfunden worden. Neben seinen Mitarbeitern in der Wissenschaft beklagen die Kollegen in seinem Amt und eine weit verbreitete Schar von Schülern und Freunden seinen Tod. Manch Zeugnis dafur habe ich im vergangenen Jahre von denen erhalten, die ihn in seinem Pflichtgefühl, seiner Hilfsbereitschaft, seiner ruckhaltslosen Unabhängigkeit in Urteil und Handlungsweise zu beobachten Gelegenheit hatten. Viel mehr noch aber haben die an ihm verloren, denen er persönlich näher gestanden hat, die ihn nicht nur in seinem zuweilen sarkastischen, aber immer gutmutigen und treffenden Humor, sondern auch in seiner herzlichen treuen Art kennen lernten, mit der er in Leid und Freud mit warmer Teilnahme und aufopfernder Hingabe seinen Freunden allezeit zur Seite stand.

Carl Ludwig Schotten entstammt einer seit Jahrhunderten im Hessenlande ansässigen Familie. Sein Vater war Universitätssyndikus in Marburg a. d. Lahn. Aus seiner Ehe mit Wilhelmine Endemann, der Tochter des Professors der Jurisprudenz an derselben Universität, entstammten vier Kinder, unter welchen Carl nach einer Schwester und einem Bruder am 12. Juli 1853 geboren wurde. Den Vater verlor er schon 2 Jahre nach seiner Geburt. Er ist als erster unter den Geschwistern abgerufen worden.

Nach dem Besuch des Marburger Gymnasiums von 1862—1869, dann der Fürstenschule in Schulpforta von 1869—1872 hat Schotten an der Universität in Zurich, dann in Leipzig und schließlich in Berlin studiert. Anfangs hatte er sich der Medizin zugewandt, einer Wissenschaft, die während seines ganzen Lebens eine starke Anziehungskraft auf ihn ausubte. Aber bald zeigte es sich, daß er den An-

forderungen, welche dieser Beruf an die Nerven seiner Jünger stellt, nicht gewachsen war. Er wandte sich der Chemie zu, hörte in Leipzig die Vorlesungen von Kolbe und Wiedemann und dann in Berlin von A. W. von Hofmann, dessen fesselnde Einführung in die Chemie ihn endgültig für diese Wissenschaft gewann. Praktisch gearbeitet hat er in Leipzig bei seinem Onkel, dem Physiologen Ludwig, und bei Drechsel, in Berlin vom Jahre 1875 ab in Hofmanns Laboratorium, hauptsächlich unter der Leitung von Ferd. Tiemann. Im Jahre 1878 erlangte er die Doktorwürde auf Grund einer Dissertationsschrift »Über die bei der Einwirkung von Chloroform auf die Kresole in alkalischer Lösung entstehenden Homosalicyl- und Homoparoxybenzaldehyde[1]) und die zugehörigen Säuren«. Die Abhandlung enthält den weiteren Ausbau von Untersuchungen, die er auf Veranlassung und teilweise in Gemeinschaft mit Ferd. Tiemann ausgeführt hatte. Die Ergebnisse werden zur Aufklärung der noch nicht genügend bekannten Zusammensetzung des rohen Kresols ausgewertet.

Die klare und reif geschriebene Arbeit, wohl auch seine bei der Prüfung, multa cum laude, offenbarten Kenntnisse hatten den Erfolg, daß Hofmann den jungen Doktor sofort einlud, in sein Privatlaboratorium einzutreten, ein Anerbieten, das mit Freuden angenommen wurde. Hofmann hat diese Wahl nicht zu bereuen gehabt. Schon in demselben Jahre hatte er Anlaß, die wertvolle Hilfe Schottens rühmend hervorzuheben, der ihm in Gemeinschaft mit G. Körner in der schwierigen Untersuchung über die Bestandteile des Buchenholzteers, des Dimethylpyrogallussäureäthers und der daraus entstehenden Farbkörper zur Seite stand[2]).

Im folgenden Jahre schon sind es die bekannten Untersuchungen über die Bromierung des Piperidins[3]) und Pyridins[3]) und die Versuche über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Senföle und ähnliche Körper[4]), sowie ein Jahr später die Zerlegung der Piperidin- und Coniinbase beim Erhitzen nach erschöpfender Methylierung, und die Arbeiten uber die Darstellung aromatischer, den Senfölen und Sulfocyanaten isomerer Basen[4]) und über die Umwandlung des Schwefelcyanmethyls[4]) unter dem Einfluß erhöhter Temperatur, bei welchen Hofmann Schottens Arbeitskraft und Geschicklichkeit bewährt befunden hat.

Im Jahre 1881 wurde in dem Dubois-Reymond unterstehenden Physiologischen Institut der Universität an der von Baumann

---

[1]) Vergl. auch diese Berichte **11**, 767 und 784 [1878].

[2]) Diese Berichte **11**, 1455 [1878].

[3]) Diese Berichte **12**, 984, 1126 [1879].

[4]) Diese Berichte **13**, 8 und 1349 [1880].

geleiteten chemischen Abteilung eine Assistentenstelle geschaffen, mit der eine verhältnismäßig selbständige Lehrtätigkeit verknüpft war. Schottens Streben nach einer Betätigung in einem Lehramt, vielleicht auch die aus seiner medizinischen Studienzeit in ihm fortlebende Neigung zur Physiologie, bestimmte ihn, Dubois' Aufforderung zum Übertritt Folge zu geben.

An dem physiologischen Institut hat er erfolgreich ein Jahrzehnt gewirkt. In diesen Zeitraum fällt seine Habilitation an der philosophischen Fakultät der Berliner Universität im August 1883 und sein Eintritt als nichtständiges Mitglied in das Kaiserliche Patentamt im Jahre 1888. Dieses Jahrzent umfaßt ferner eine umfangreiche und erfolgreiche Unterrichtstätigkeit und vor allem die produktive Periode seines wissenschaftlichen Schaffens.

Schottens selbständige Forschungen knüpfen an die vorerwähnten experimentellen Untersuchungen, die er unter Hofmanns Leitung in dessen Privatlaboratorium ausgeführt hat, an. Diese Arbeiten hatten einen Weg zur Aufklärung der Konstitution des Piperidins und seiner Beziehungen zum Pyridin gezeigt, dessen Weiterverfolgung dankbar erschien. Schotten hat sich dieser Aufgabe mit voller Arbeitslust hingegeben. Wir finden in den nächsten Jahren eine ganze Reihe schöner Untersuchungen in den Berichten unserer Gesellschaft veröffentlicht, die ein anschauliches Zeugnis dafur ablegen, mit welchem Scharfsinn, welcher Vielseitigkeit und Geschicklichkeit er solche Aufgaben zu losen verstand. In der ersten dieser Arbeiten 1882[1]) hat er das Amyl- und Benzylpiperidin mit Jodmethyl behandelt. Die resultierenden Ammoniumbasen zerfallen in der Wärme nicht, wie das entsprechende Äthylderivat, in Methylpiperidin und einen Kohlenwasserstoff, sondern sowohl das Methylamyl- wie das Methylbenzylpiperidin sind unzersetzt fluchtige Basen, die sich wieder mit Jodmethyl zu krystallisierten Verbindungen vereinigen. Die Dimethylbenzylammoniumbase zerfällt, wie Schotten dies schon unter Hofmann für die Methylbase dargetan hat, in der Wärme unter Wasserabspaltung, wobei nunmehr Dimethylbenzylamin und Piperylen gebildet werden. Ein Versuch, Nitrosopiperidin mit Phosphorsäureanhydrid ähnlich zu spalten, wie Wertheim die Nitrosoverbindung des Coniins unter Conylenbildung zersetzt hat, führte nur zur Bildung von Spuren von Piperylen, da die Masse größtenteils verharzte. Auch die Zersetzung des Piperylurethans hatte nicht den gewünschten Erfolg. Wichtiger erscheint die an diese Versuche anschließende einfache Überführung des Piperidins in ein bekanntes Pyridinderivat auf dem Wege der Bromierung. Hofmann hatte schon früher durch

[1]) Diese Berichte 15, 421 [1882].

direkte Bromierung des Pyridins ein Dibrompyridin dargestellt und versucht, durch Behandlung des salzsauren Piperidins mit Brom in wäßriger Lösung im Einschlußrohr zu einem gebromten Pyridin zu gelangen. Statt dessen erhielt er einen Körper von der Zusammensetzung eines Oxy-dibrom-pyridins, das aber aus dem Pyridin selbst nicht erhalten werden konnte. Schotten zeigt, daß die Bromierung des trocknen salzsauren Piperidins das bekannte Dibrompyridin, wenn auch nicht in quantitativer Ausbeute, so doch als wesentlichstes Reaktionsprodukt liefert. Damit war also eine sehr einfache Lösung des Problems der direkten Überfuhrung des Piperidins in Pyridinderivate gegeben. Übrigens war W. Königs kurz vorher auch die Umwandlung des Piperidins in Pyridin durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bei 300° gelungen.

Noch in demselben Jahre[1]) versucht Schotten, weiteren Aufschluß über die chemische Natur der vorstehend genannten Basen durch Oxydationsversuche zu erhalten. Er geht vom Coniin aus. Da sich aber nach seiner Erfahrung die Körper mit ausgesprochen sauren oder basischen Eigenschaften häufig zu solch direkter Oxydation nicht eignen, weil die Einwirkung leicht zu weit, oft bis zu völliger Zersetzung geht, versucht er es mit neutralen Verbindungen des Coniins und findet zumal das Urethan der Base dafür besonders brauchbar. Die Oxyation mit Salpetersäure liefert ihm zunächst eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_2N.CO_2C_2H_5$, die dann beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° Chloräthyl und Kohlensäure abspaltet und in der salzsauren Lösung eine Amidosäure von der Zusammensetzung $C_7H_{15}O_2N$, also ein nur um ein Kohlenstoffatom ärmeres Abbauprodukt des Coniins, die Coniinsäure, hinterläßt. Die neue Säure zeigt keine giftigen Eigenschaften mehr. Mit Kalk destilliert, liefert sie kein Hexylamin, aber eine gegen 270° siedende, nach Nicotin riechende Base.

Im folgenden Jahre[2]) schon berichtet er über eine analog verlaufende Oxydation des Urethans des Piperidins. welche ebenfalls eine gleichzeitig basische und saure Eigenschaften zeigende Säure, die Piperidinsäure, liefert. Ihre Zusammensetzung ergab sich zu $C_4H_9O_2N$. Sie unterscheidet sich also nur um den Atom-Komplex C_3H_6 von der Coniinsäure. Auch diese neue Säure zeigt keine giftigen Eigenschaften mehr. Daneben entstehen eigenartige Nitroverbindungen die aus dem Coniinurethan nicht erhalten werden. Brom erzeugt ein Bromhydroxylderivat. Es waren hier also sowohl aus dem Piperidin wie aus dem homologen Coniin um ein Atom Kohlenstoff ärmere, gesättigte, also kettenförmige Amidosäuren entstanden, wie sie sich nur

[1]) Diese Berichte **15**, 1947 [1882]. [2]) Diese Berichte **16**, 643 [1883].

unter Aufspaltung des Pyridinrings bilden konnten. Die Piperidinsäure ist später von Gabriel[1]) als identisch mit der von ihm synthetisch dargestellten γ-Amidobuttersäure erkannt worden.

Weiter wird[2]) die Oxydation des Urethans und der Acetverbindung des Piperidins auf einem anderen Wege, zunächst mit Kaliumpermanganat, versucht. Die Leichtlöslichkeit der gebildeten Säuren erschwert ihre Isolierung. Deshalb wählt Schotten nunmehr als Ausgangsmaterial das Benzoylpiperidin, welches die Entstehung einer leicht rein zu erhaltenden, in Wasser schwerer löslichen Säure erwarten läßt. Der Versuch bestätigt die Voraussetzung. Das Resultat ist die Bildung des Benzoylderivats einer Säure, die noch alle 5 Kohlenstoffatome des Piperidins enthält. Die Oxydation ist also wieder unter Trennung des Piperidinrings, aber ohne Verlust von Kohlenstoff oder Wasserstoff, lediglich unter Einschiebung von 2 Atomen Sauerstoff, erfolgt. Schotten bezeichnet die entstandene Säure als Homopiperidinsäure, da sie sich um die Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 von der Piperidinsäure unterscheidet. Eine rasch folgende, in Gemeinschaft mit J. Braun in demselben Jahre (1884) veröffentlichte Mitteilung[3]) zeigt, daß die gleiche Oxydationsmethode auch aus dem Coniin eine analog sich verhaltende Homoconiinsäure zu isolieren gestattet. Die schöne Synthese des Piperidins aus dem Trimethylencyanür mit Natrium und Alkohol und aus dem salzsauren Pentamethylendiamin durch Abspaltung von Ammoniak ist dann bekanntlich im Jahre darauf Ladenburg gelungen.

Über die Konstitution des Piperidins war nunmehr nach den Arbeiten von Hofmann, Ladenburg, Königs, Schotten kein Zweifel mehr. Trotzdem ist Schotten auch später noch einmal auf die seinerzeit zwecks Aufklärung der Natur dieser Verbindungen unternommenen Versuche in einer Arbeit über die Umwandlung des Piperidins in die Amidovaleriansäure und in Oxypiperidin[4]) zurückgekommen. Hier hat er die früher offen gelassene Frage der Imid- oder Amidnatur der bei dem Abbau des Piperidins und Coniins entstehenden Säuren dahin beantwortet, daß in der Homopiperidinsäure die bis dahin unbekannte δ-Amidovaleriansäure vorliegt, die Trennung des Piperidinkerns bei der Oxydation mithin am Stickstoff erfolgt ist.

Für diese Annahme spricht die Natur des aus der substituierten Homopiperidinsäure entstehenden Lactams, sowie die unter Abspaltung von Kohlensäure eintretende Bildung einer primären Base bei der Destillation der freien Homopiperidinsäure mit Kalihydrat. Eine

[1]) Diese Berichte **22**, 3335 [1889]; **23**, 1767 [1890].
[2]) Diese Berichte **17**, 2544 [1884].
[3]) Diese Berichte **17**, 2548 [1884]. [4]) Diese Berichte **21**, 2235 [1888].

weitere Bestätigung findet diese Feststellung durch die ebenfalls von Gabriel[1]) ausgeführte Synthese der δ-Amidovaleriansäure, die sich mit der Homopiperidinsäure identisch erwiesen hat. In derselben Arbeit hat Schotten weiter gezeigt, daß die verschiedenen im Benzolkern brom- und nitrosubstituierten Benzoylpiperidine sich ebenso wie die nicht substituierten gegenüber Kaliumpermanganat verhalten, daß aber *o*- und *p*-Oxybenzoylpiperidine in anderer, weitergehender Weise oxydiert werden.

Interessant ist die Umwandlung der δ-Amidovaleriansäure durch Erhitzen in ihr Anhydrid, das Oxypiperidin, resp. dessen Rückbildung durch Kochen mit Alkalien oder starken Säuren in die Säure, insofern hier eine so sehr einfache Umwandlung einer Säure der aliphatischen Reihe in eine Substanz vorliegt, die in ihren physiologischen wie chemischen Eigenschaften als ein echtes Alkaloid gelten muß, also die Überführung eines durchaus nicht giftigen Körpers in ein heftiges Gift durch eine einfache Wasserabspaltung unter Ringschließung.

Bei den vorstehend erwähnten Untersuchungen hat Schotten auch zuerst von der später so allgemein in Anwendung gekommenen Methode der Acidylierung von wasserlöslichen organischen Basen unter Anwendung von Säurechlorid und wäßriger Alkalilauge Gebrauch gemacht. Er hat auf diesem Wege 1882 und 1883 die Urethane und die Benzoylverbindungen der Basen für seine Oxydationsversuche hergestellt. Man hat später mehrfach diese Reaktion als die Baumann-Schottensche oder selbst als die Baumannsche bezeichnet. Mit Recht weist aber Schotten darauf hin[2]), daß er sie nicht nur zuerst angewandt, sondern auch ihre allgemeine Anwendbarkeit erkannt und mitgeteilt habe. Er bezieht sich unter anderem auf die Arbeit seines Schülers Baum, »Methode der künstlichen Darstellung von Hippursäure«[3]), aus welcher sich dies klar ersehen lasse. Übrigens hat Baumann die Priorität Schottens unumwunden selbst anerkannt[4]). — 1891 hat Schotten seine Methode der Oxydation hydrierter Pyridinbasen in Form ihrer Benzoylverbindungen mit Kaliumpermanganat weiter verwertet[5]). Seine Absicht ist, Pyridinbasen noch unbekannter Konstitution zu hydrieren und diese wie angegeben abzubauen. Zunächst aber versucht er die Reaktion an dem Benzoylprodukt des bekannten Tetrahydrochinolins. Die Oxydation liefert leicht und in guter Ausbeute eine Benzoylisatinsäure, die sich als identisch mit einer

---

[1]) Diese Berichte 23, 1767 [1890]. [2]) Diese Berichte 23, 3430 [1890].
[3]) Ztschr. für physiol. Chem. 9, 465; diese Berichte 19, Ref. 387 [1886].
[4]) vgl. Hinsberg, diese Berichte 23, 2962 [1890].
[5]) Diese Berichte 24, 772 [1891].

aus Isatin bei der Benzoylierung entstehenden Säure ergibt. In Gemeinschaft mit W. Schlömann[1]) hat er dann diese Oxydationsversuche auf die Pikrinsäure-Derivate und die Benzolsulfonsäure-Derivate des Piperidins, wie des Tetrahydrochinolins und auf das Tetrahydrochinolin-methylurethan ausgedehnt. Das Pikryl-piperidin läßt sich nicht oxydieren, wohl aber tun dies die Benzolsulfonsäure-Verbindungen der beiden Basen. In der Form des Methylurethans wird das Tetrahydrochinolin in der Hitze leicht zu Isatin oxydiert. Aus demselben Jahre stammen mehrere Untersuchungen[2]) über einen bei der Verbindung von Isatin und Piperidin entstehenden blauen Farbstoff, gebildet aus 2 Mol. Isatin und 1 Mol. Piperidin, und über gebromte Produkte, welche bei Ersatz des Isatins durch dessen Bromderivate entstehen.

Neben diesen rein chemischen hat aber Schotten in dem genannten Zeitraum noch eine Anzahl mehr in die physiologische Chemie gehörige Fragen bearbeitet. So finden wir eine in Gemeinschaft mit Baumann 1883 mitgeteilte chemische und physiologische Untersuchung[3]) über das Ichthyol, ein schwefelhaltiges Öl, das bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Destillationsprodukte eines bituminösen Gesteins entsteht und therapeutische Verwendung gefunden hat.

Gleichzeitig veröffentlicht er eine eingehende Untersuchung[4]) über die flüchtigen Säuren des Pferdeharns und das Verhalten der flüchtigen Fettsäuren im Organismus, nach welcher er die Annahme der Gegenwart solcher flüchtigen ungesättigten Fettsäuren im Pferdeharn, wie sie unter dem Namen Damol und Damalursäure in der Literatur beschrieben waren, für unberechtigt hält und ihre Streichung in den Lehrbüchern empfiehlt; 1884 erscheint eine Arbeit über die Quelle der Hippursäure im Harn[5]). Er gelangt zu der Überzeugung, daß die α-Amidophenyl-propionsäure, ein Spaltungsprodukt des Eiweißes, beim normalen Verdauungsprozeß fast völlig verbrannt wird. Ein kleiner Teil dieser Säure wird aber durch Fäulnisfermente im Darm in Phenylpropionsäure verwandelt, die dann nach Oxydation zu Benzoesäure und Paarung mit Glykokoll als Hippursäure im Harn austritt. Amidophenylessigsäure verhält sich anders; sie wird zum großen Teil im Organismus in Mandelsäure verwandelt, die als solche in den Harn geht. Hippursäure liefert diese Säure beim Durchgang durch den Organismus nicht.

[1]) Diese Berichte **24**, 3687 [1891].

[2]) Diese Berichte **24**, 1366, 2604 [1891].

[3]) Monatsh. f. prakt. Dermatologie 1883, Bd. II, 257.

[4]) Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 375 [1883].

[5]) Ztschr. f. physiol. Chem. **8**, 60 [1884].

Von Interesse sind ferner Schottens Untersuchungen über die Natur der Gallensäuren[1]). Er hat 1886 nachgewiesen, daß die auf Angaben von H. Bayer sich stützende Ansicht von der Verschiedenheit der in der menschlichen Galle sich findenden, mit Glykokoll und Taurin gepaarten Säure einerseits und der in der Rindergalle sich findenden andererseits nicht zutreffend ist. Er zeigt mit der ihm eigenen Exaktheit und Gründlichkeit, daß der Irrtum durch die Nichtbeachtung eines Gehalts an Bariumcarbonat in dem analysierten Bariumsalz der Säure der menschlichen Galle hervorgerufen sei. Die reine Säure findet er als durchaus identisch mit der bekannten Cholalsäure. Aber gleichzeitig weist er nach, daß neben dieser Säure in der menschlichen Galle noch eine zweite Säure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_4$ sich findet, die also kohlenstoff- und wasserstoffreicher und sauerstoffärmer als die Cholalsäure ist. Über die Untersuchung dieser letzteren Säure, die er im Anschluß an eine schon von Berzelius benutzte Bezeichnung Fellinsäure nennt, wird dann im folgenden Jahr eingehender berichtet, bei welcher Gelegenheit auch seine frühere Angabe richtig gestellt wird, nach welcher die Cholalsäure keinen durch Acetyl ersetzbaren alkoholischen Hydroxylwasserstoff enthalten sollte. Schotten weist selbst darauf hin, daß es F. Mylius gelungen ist, 2 Acetylgruppen in die Säure einzuführen, und der Irrtum sich daraus erklärt, daß die mit Essigsäureanhydrid behandelte Säure den Essigsäure-Rest erst bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali abspaltet.

Neben diesen experimentellen Untersuchungen hat er auch noch die Zeit gefunden, einen inhaltsreichen Artikel »Phenol« fur Fehlings Handwörterbuch zu schreiben und einen Teil seiner Vorlesungen in Form eines im Jahre 1888 erschienenen Lehrbuchs der Harnanalyse herauszugeben. Dieses Werk ist eine Zusammenfassung seiner Vorlesungen. Er war stolz darauf, daß sich nicht eine Vorschrift darin finde, die er nicht selber auf das Sorgfältigste durchprobiert habe.

Erwägt man nun, daß die vorstehend besprochenen Untersuchungen mit wenigen Ausnahmen von Schotten ganz ohne Hilfe in der knapp bemessenen freien Zeit, die ihm sein Lehrberuf ließ, durchgeführt worden sind, so wird man sich ein Bild machen können, über welche Arbeitskraft Schotten damals verfügte.

Seine Lehrtätigkeit war, obwohl er in die Unterweisung der Laboranten sich mit E. Baumann und später dessen Nachfolger A. Kossel teilte, eine sehr umfangreiche Aufgabe. In der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts arbeiteten damals etwa 40 Pharmazeuten und eine Anzahl älterer Mediziner. Die letzteren waren

[1]) Ztschr. f. physiol. Chem. **10**, 175 [1886]; **11**, 268 [1887].

meist selbst mit wissenschaftlichen Untersuchungen beschäftigt, zu welchen sie auf die nötige chemische Anleitung rechneten. Dann aber fanden hier auch die chemischen Kurse der Studierenden des Friedrich-Wilhelm-Instituts und anderer Medizinbeflissener statt. Diese letzteren Kurse allein forderten 16 Stunden die Woche.

Es ist begreiflich, daß solche Aufgaben 2 Lehrer vollauf in Anspruch nahmen, ganz besonders, wo ein solcher Grad von Gewissenhaftigkeit und pünktlicher Pflichterfüllung vorhanden war, wie sie Schotten in jedem Amt zeigte. Schotten war keine ruhige phlegmatische Natur; er konnte vielmehr leicht ungeduldig und heftig und recht scharf werden, wenn er annahm, daß ihm selbst oder einem, den er hochschätzte, zu nahe getreten wurde. Als Lehrer aber bewies er eine Hingabe und eine Geduld, die diejenigen, welche ihn nicht genauer kannten, welche ihn vielleicht öfters einmal heftig und nervös, ungeduldig gesehen hatten, oft überraschte. A. Kossel schrieb mir, »er war von einem unerschütterlichen Pflichtgefühl beherrscht, und ich hatte oft den Eindruck, als ob der Geist von Schulpforta in ihm lebendig geblieben und in bestem Sinne in ihm fortwirkte.« Schottens sehr erheblicher Schülerkreis hat dieses Urteil allezeit bestätigt.

In seinen Vorlesungen war er bemüht, bis in die kleinsten Details genau und erschöpfend zu sein. Sie behandelten die gerichtliche Chemie, den Nachweis von Giften, die Chemie des Urins, analytische Chemie u. a.

Wenn nun auch die Anforderungen und Leistungen, die die Beschäftigung am physiologischen Institut mit sich brachte, große, ihn ganz ausfüllende waren, die Stelle war doch keine unabhängige leitende; und wenn er auch mit den ihm vorgesetzten Kollegen allezeit im besten Verhältnis stand, der rege Wunsch nach selbständigerer Existenz, nach einer unabhängigen angesehenen Wirksamkeit wurde begreiflicher Weise immer lebendiger in ihm. So kam ihm im Jahre 1891 eine Aufforderung zum völligen Übertritt an das Kaiserliche Patentamt, an dem er, wie erwähnt, schon seit 1888 im Nebenamt wirkte, erwünscht. Von seinem Vater hatte er eine juristische Ader geerbt, und die dort erforderliche, teils richterliche, teils wissenschaftliche Tätigkeit, bei welcher seine Veranlagung zu scharfer Kritik gut zur Geltung kam, war ihm sehr zusagend. Die Stellung in diesem Amt, zunächst in der Anmelde-Abteilung, dann vom 21. Mai 1900 ab in der Beschwerdeinstanz hat er bis zu seinem Lebensende inne gehabt.

Nach seinem Eintritt als ständiges Mitglied in das Patentamt hat sich Schottens Arbeitsfeld der Natur der Sache nach vollständig geändert. Das produktive Schaffen im chemischen Laboratorium war

für ihn vorüber. Leicht ist ihm der Abschied von dieesr rein wissenschaftlichen Beschäftigung nicht geworden. So sehr ihn im allgemeinen die neue Aufgabe auch befriedigte, so hat er doch immer mit einer gewissen Sehnsucht an die Zeit des experimentellen Forschens gedacht, und oft genug kam er, wenn wir abends zusammensaßen, auf ein oder das andere Problem zurück, das er gerne noch einmal experimentell angefaßt hätte.

Auch die Vorlesungen mußte er beim Eintritt in das neue Amt aufgeben. Er hat bis zu seinem Lebensende die Hoffnung gehegt, noch einmal lesen zu können. Aber immer wieder mußte er davon abstehen, zumal nun auch von außerhalb des Patentamts Anträge an ihn herantraten, seine Kenntnisse in den Dienst allgemeinnütziger Aufgaben zu stellen, die er nicht gut ablehnen konnte. So leistete er unter anderem im Oktober 1892 einem Ersuchen des Staatssekretärs des Innern Folge, sich an einer Kommission zur Umarbeitung der Anleitung zur Untersuchung von Verschnittwein und Most zu beteiligen. Erwähnen will ich hier noch, daß er bis zum Jahre 1891 auch für das Zentralblatt der Physiologie, für das Archiv für Kinderheilkunde und für die Berichte unserer Gesellschaft uber den Fortschritt des Wissens auf dem Gebiete der physiologischen Chemie referiert und als Schriftführer bis zu seinem Tode sein lebhaftes Interesse für unsere Ziele in den Sitzungen wie als Mitglied verschiedener Kommissionen in regster Weise betätigt hat. Es sind nicht viele unserer Montagsversammlungen, in welchen er gefehlt hätte.

Ich habe Schotten im Jahre 1878 näher kennen gelernt. Abgesehen von den Beziehungen, die uns in dem Hofmannschen Laboratorium mit einander verbanden, hat unser späterer Lebensweg uns oft wieder zusammengeführt, so in dem Schriftführeramt in der Chemischen Gesellschaft, in der Tätigkeit am Kaiserlichen Patentamt, in gemeinsamer Arbeit in gutachtlichen Fragen. Es hat sich zwischen uns eine Freundschaft entwickelt, die sich so manches Jahrzehnt dauerhaft erwiesen hat.

Indem ich diese Zeilen schreibe, drängt sich mir eine Fülle von Erinnerungen auf, zumal aus der Zeit, als wir uns unter dem fascinierenden Einfluß Hofmanns auf dem Felde wissenschaftlicher Tätigkeit versuchten. Was war das für ein anregender Verkehr mit ihm und unter einander, bei der Arbeit wie bei so manchen schönen Festen, die sich im Sommer auf Ausflügen nach Wannsee oder nach der Müggel, im Winter in der Form fröhlicher Kommerse des Laboratoriums abspielten. In den drei Arbeitssälen hatten Biedermann, Tiemann, Gabriel die Leitung. Ich hatte damals das Amt des Vorlesungsassistenten, das ich dann bald mit dem des Unterrichts in der anorganischen Analyse austauschte. Im Privatlaboratorium,

in das Schotten damals eintrat, war Senior der Assistenten Georg Körner, einer der Männer, die die Schlacht von Saint-Privat geschlagen haben. Damals durch schwere Verwundung zur Aufgabe der militärischen Laufbahn gezwungen, hat er sich der Chemie gewidmet, und heute noch ist der jetzt 66-jährige in dem wissenschaftlichen Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik tätig.

Neben ihm arbeitete der Holländer Conen, später Leiter einer Kerzenfabrik in Buenos-Ayres, jetzt schon seit mehreren Jahren tot; Franz Mylius, jetzt Vertreter der Chemie an der Physikalisch-technischen Reichsanstalt, dessen Zähigkeit bei der Arbeit selbst Hofmann imponierte: »Er bringt's fertig, einen Limburger zum Krystallisieren zu bringen«, hat er uns anderen entgegengehalten; der Japaner W. Nagajosi Nagai, jetzt als Exzellenz und Professor in Tokio das pharmazeutische Unterrichtswesen leitend; Walter Wolff, jetzt in Crefeld Leiter einer Naphtholfabrik der damals mit Albert Heinecke, heute Direktor der Königlichen Porzellanmanufaktur, uns durch großartige Wasserpantomimen auf dem Müggelsee ergötzte, Paul J. Meyer, der mit Landshoff die Grünauer Fabrik schuf, die rasch emporwuchs, aber von uns auf unseren Segelfahrten oft verwünscht wurde, weil wir ihr die Verpestung der Luft auf der Oberspree zuschrieben; Borgmann, jetzt Gewerberat in Lauenburg, berühmt durch seinen schönen Tenor, mit dem er »die Mädchen aus Westfalenland« feierte; der zu früh hinüber gegangene Oskar Döbner, der Entdecker des Malachitgrüns, dessen Gedächtnis Schottens letzte literarische Arbeit gewidmet ist.

Zu Schottens näheren Freunden im Laboratorium zählte unter andern Carl Reimer, später in der Kaliindustrie tätig, der einzige, der Schotten im Skat über war, Bernhard Lepsius, der über die Phosphine arbeitete und sehr entgegen seinen Neigungen infolge des furchtbaren Geruchs und einer Explosion dieser leicht entzündlichen Körper, zeitweise gesellschaftsunfähig war; Paul Schwebel, der fröhliche Sänger, der wie Bannow, Dennstedt, Rasenack an der Schöpfung der wundervollen Bierzeitungen beteiligt war; Heinrich Lange, der auch nach Übernahme der Leitung der Crefelder Färberei- und Appreturschule mit Schotten bis zu seinem Ende in regem Verkehr blieb. Außer den engeren Fachgenossen standen ihm damals unter anderen besonders nahe der Physiker Ernst Pringsheim, der Verfasser des schönen Buches »Physik der Sonne«, Baurat Georg Buff, der Apotheker Heinrich Born. Für letzteren hat nach dessen schwerer Erkrankung Schotten später in aufopfernder Weise gesorgt.

Es wird mir nicht leicht, der Versuchung zu widerstehen, so manche Episoden aus jener Zeit hier einzuflechten, die Schotten bis in seine letzten Tage noch heitere Stunden bereitet haben. Es waren das die Jahre, in denen seine Freude an fröhlicher Kame-

radschaft lebendig zum Ausdruck kam. Er hat bei keinem der gemeinschaftlichen Feste gefehlt und konnte dabei ausgelassen werden wie ein Kind. Aber wenn ich anfinge, davon weiter zu erzählen, von unseren Bootsfahrten auf der Oberspree und den Mecklenburgischen Seen, von den gemeinsamen Wanderungen in die deutschen Gebirge, unseren Pfingstfahrten nach der Ostsee, den fidelen Hessenabenden, ich würde so schnell kein Ende finden. Wenn auch vielleicht manchem der lieben alten Freunde die Erinnerung an diese Erlebnisse willkommen wäre, in denen Schottens fröhlicher Humor und der treffende Sarkasmus des treuen Kameraden uns manche lustige Stunde verschafft haben, ich muß mich hier bescheiden. Der Vorstandsbeschluß, der Kürzung heischt, hat ja kaum die Presse verlassen.

Schottens Lebenslauf war, wie die vorstehenden Zeilen erkennen lassen, ein wohl ausgefüllter. Wenn ihn auch zeitweise in späteren Jahren eine trübere Stimmung heimsuchte, so halfen ihm doch manch schöner Erfolg, ein befriedigender Beruf und das ihm nie fehlende reiche Leben im Freundeskreis, solcher Gedanken jederzeit bald Herr zu werden. An Anerkennung hat es ihm nicht gemangelt. Im Jahre 1893 wurde ihm der Professortitel verliehen, etwas, was er stets hoch anschlug als eine Art Quittung für seine Dozententätigkeit und seine literarischen Leistungen, und weil er darin noch eine gewisse Verknüpfung zu der ihm so lieb gewesenen Universitäts-Stellung sah. Im Juli 1902 ist er zum Geheimen Regierungsrat ernannt worden. Orden und sonstige Auszeichnungen haben ihm nicht gefehlt, und, was ihm höher galt, die Achtung und Hochschätzung derer, die mit ihm arbeiteten, besaß er in reichem Maße. Wie viel herzliche Freundschaft er sich unter den Kollegen des Patentamts erworben, das habe ich auch noch nach seinem Tode zu erfahren vollauf Gelegenheit gehabt.

Schotten war körperlich nicht sehr kräftig. Hochgewachsen, im allgemeinen von guter Konstitution, war er doch, zumal in späteren Jahren, meist etwas ängstlich bezüglich seiner Gesundheit, eine Schwäche, mit der wir ihn öfter neckten, die aber doch wohl, wie meist solche Anlagen, nicht ohne innere Ursache war. Im Jahre 1906 warfen ihn heftige rheumatische Schmerzen wochenlang aufs Krankenbett. Seit der Zeit hat er sich nie wieder voll erholt. Gegen Ende des Jahres 1909 verschlimmerte sich sein Zustand durch eine Lebererkrankung. Am Anfang des vergangenen Jahres trat ein rascher Kräfteverfall ein, infolgedessen er, anscheinend ohne erhebliche Schmerzen erdulden zu müssen, am 9. Januar 1910 erlag.

W. Will.

Register.

Vorbemerkungen.

Das nachstehende Register des Bandes **43** der »Berichte« setzt sich, wie die Register der zwölf voraufgegangenen Jahrgänge, aus drei Teilen zusammen[1]):

1. dem Autorenregister,
2. dem alphabetisch angeordneten Sachregister, das zugleich zu einem systematischen Register ausgestaltet ist,
3. dem Formelregister der organischen Verbindungen.

In der inneren Einrichtung unterscheiden sich die Teile 2 und 3 nicht unwesentlich von den bisherigen Registern. Diese Änderungen wurden bedingt:

a) durch den Wunsch, den Umfang der Register zu verringern[2]),

b) durch den Umstand, daß in Zukunft das Formelregister-Manuskript der »Berichte« auch für die von unserer Gesellschaft herauszugebenden, allgemeinen

Literatur-Register der organischen Chemie

Verwendung finden soll, deren erstes im Jahre 1912 erscheinen und die Literatur-Jahre 1910 und 1911 umfassen wird[3]).

Die Kürzungen wurden in erster Linie durch Fortlassen der Autoren-Namen erzielt und erstrecken sich im übrigen wesentlich auf das systematische Register.

Die Vereinigung der »Berichte«-Registrierung mit der Arbeit für die oben erwähnten Formelregister der gesamten organischen Chemie machte zunächst einige Änderungen der Gebräuche notwendig, welche sich im Laufe der Jahre für die in den Register-Stichworten be-

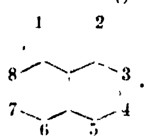
[1]) Vergl. dazu: Jacobson, Stelzner, B. **31**, 3380 [1898].

[2]) Vergl. dazu B. **43**, 3370 [1910]. [3]) Vergl. B. **43**, 3626—3627 [1910].

nutzte Nomenklatur und Bezifferung herausgebildet haben. Auf die Einzelheiten, die in dieser Hinsicht zu bemerken sind, wird in der Einleitung zu dem ersten, im nächsten Jahre zu erwartenden »Literatur-Register« ausführlicher eingegangen werden. Die Abweichungen gegenüber den älteren Registern sind im großen und ganzen aber nicht von so bedeutender Art, daß die Kontinuität der gesamten Registerreihe gefährdet erschiene. Damit jedoch alle Schwierigkeiten nach Möglichkeit ausgeschaltet blieben, ist dem im vorliegenden Register an erster Stelle stehenden »systematischen Namen« meist noch die vom Autor gewählte Bezeichnung oder ein allgemeiner gebräuchlicher Trivialname hinzugefügt worden. — Bezüglich der gewählten Bezifferungsart gibt für einige häufiger vorkommende Stammkörper, ferner in allen den Fällen, in welchen bei schon vielfach bearbeiteten Stammsubstanzen Änderungen nicht zu vermeiden waren oder eine Auswahl zwischen mehreren, bereits vorhandenen Prinzipien getroffen werden mußte, ein in das Sachregister eingerücktes Formelbild Auskunft. Dieses wurde den Bruttoformeln hinzugefügt, welche zur Erleichterung der Benutzung unserer Register schon seit längerer Zeit dort aufgeführt sind; so findet man z. B. S. 3736 die Angabe:

Acenaphthen*), $C_{12}H_{10}$.

*) Schema für die Bezifferung:



Ferner ist im Formelregister die Anzahl der Verbindungen, die nicht unter ihrer eigenen Formel aufgeführt sind, sondern als Derivate einer Stammsubstanz behandelt werden[1]), stark eingeschränkt worden. Es werden fortan nur noch die

Methyl- und Äthylester von organischen Säuren

bei der zugehörigen freien Säure registriert, während alle übrigen Verbindungen — soweit sie nicht den Charakter von Salzen[2]) haben — nunmehr unter ihrer eigenen Bruttoformel aufzusuchen sind.

R. Stelzner.

[1]) Vergl. dazu Jacobson, Stelzner, B. **31**, 3384 [1898].
[2]) Ibid. S. 3385; vgl. auch S. 3817—3818.

Autorenregister.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II,
3 » » » » » III.

E.

F.

G.

H.

M.

N.

O.

P.

R.

T.

U.

Sachregister.

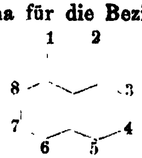
☛ Die einzelnen organischen Verbindungen von bekannter empirischer Formel s. im Formelregister, S. 3817 ff.

Abkürzungen:

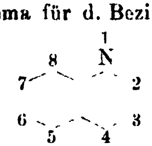
A.	= Analyse	*m*-	= meta
akt.	= aktiv	*n*-	= normal [1])
asymm.	= asymmetrisch	*o*-	= ortho
B.	= Bildung	*p*-	= para
E.	= Eigenschaften	*ps*-	= pseudo
i-	= iso	*racem.*	= racemisch
inakt.	= inaktiv	*symm.*	= symmetrisch.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II,
3 » » » » » III.

A.



[1]) Dagegen bedeutet *N*-, daß die folgende Gruppe an Stickstoff gebunden ist; analog weist *O*- auf einen Sauerstoff- u. *S*- auf einen Thio-Äther hin.

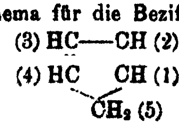

1
8 N
7 2
6 3
5 4

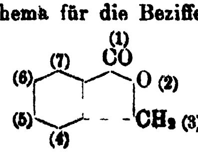
D.

E.

O.

* Schema für die Bezifferung:





S.

T.

T.

W.

Formelregister.

Erläuterung der Anordnung der Formeln
(Näheres s. diese Berichte **31**, 3381 [1898]).

I. »Chemisches Alphabet«. Die mit dem C verbundenen, anderen, häufiger vorkommenden Elemente werden in der Bruttoformel nach der Reihenfolge:

H, O, N; Cl, Br, J, F; S, P,

aufgeführt; sämtliche übrigen Elemente reihen sich daran in der alphabetischen Folge ihrer Symbole:

Ag, Al, Ar, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, He, Hg, In, Ir, K, Kr, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ne, Ni, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Ra, Rb, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, Tu, U, V, W, X, Y, Yb, Zn, Zr.

II. Die Registeranordnung der Formeln richtet sich

a) in erster Linie nach der Zahl der Kohlenstoffatome;

b) in zweiter Linie nach der Anzahl der neben C im Molekül vorkommenden anderen Elemente;

c) in dritter Linie nach der Art der neben C im Molekül vorhandenen Elemente im Sinne des sub I gegebenen chemischen Alphabets;

d) in vierter Linie nach der Anzahl von Atomen jedes einzelnen Elementes, das in der Verbindung außer C vorkommt.

Bei der Einreihung der einzelnen Verbindungen in das Formelregister ist der Grundsatz befolgt worden, daß jede Verbindung unter ihrer eigenen Formel registriert wird. Ausnahmen sind (vgl. S. 3716) nur in folgenden Fällen gemacht worden:

1. Methyl- und Äthyl-, sowie Methyl-äthyl-ester von Säuren (Amidsäuren usw.) sind unter der Formel der betreffenden Stammsubstanz aufgeführt. Man findet deshalb z. B. unter Malonsäure, $C_3H_4O_4$, gleichzeitig auch die Angaben über Malonsäure-methyl-, -dimethyl-, -äthyl-, -diäthyl- und -methyl-äthyl-ester; dagegen ist z. B. der Malonsäure-methyl-propyl-ester unter der eigenen Formel ($C_7H_{12}O_4$) zu suchen. — Die »Ester von Orthosäuren« sind als Äther von Polyalkoholen angesehen und deshalb, wie alle Verbindungen dieser Art, unter der eigenen Formel aufgeführt worden, z. B. der »Ortho-ameisensäure-triäthylester«, $CH(OC_2H_5)_3$, unter $C_7H_{16}O_3$.

2. Salze organischer Säuren mit Metallen oder anorganischen Basen (wie Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin) sind bei der betreffenden Säure, Salze primarer, sekundärer und tertiärer organischer Basen mit anorganischen Säuren bei der betreffenden Base zu suchen. Salze aus organischen Basen und organischen Säuren finden sich meist bei beiden Komponenten erwähnt; Salze, die nur zur Charakterisierung neuer Basen bzw. Säuren dargestellt werden, z. B. Pikrate und Oxalate, resp. Anilin- und Pyridinsalze, sind nur bei dem neuen Bestandteil aufgeführt.

3. Salze quartärer Ammoniumbasen sind unter der Formel des entsprechenden Hydroxyds registriert, z. B. Phenyl-phenazoniumchlorid,

$C_6H_4<{N \atop N}>C_6H_4$ unter Phenyl-phenazoniumhydroxyd, $C_{18}H_{14}ON_2$.
H_5C_6 Cl

Ebenso sind die Diazoniumsalze unter der empirischen Formel der Diazoniumhydroxyde und Salze metallorganischer Radikale unter den entprechenden Hydroxyden (z. B. $C_6H_5.Hg.NO_3$ unter C_6H_6OHg) zu suchen.

4. Metallderivate organischer Verbindungen wurden nur dann unter der eigenen Formel gebracht, wenn das Metall bzw. Metalloid sicher an Kohlenstoff gebunden ist, z. B. $(CH_3)_3B$, $(C_6H_5)_2Hg$, Ag.C:C.Ag,
C_6H_4
$\cdot$ >CH.K u. dgl. Die Metallderivate des Acetessigesters, Malon-
C_6H_4
esters, Acetylacetons usw. findet man dagegen bei diesen Verbindungen selbst.

5. Gut definierte Doppel- oder Molekularverbindungen von einfacher Zusammensetzung sind unter der eigenen Formel registriert, z. B. die Chinhydrone, komplizierte Stoffe dieser Art, wie die Verbindung aus 2 Benzochinon + 3 Hydrochinon, findet man dagegen unter den Formeln ihrer Komponenten. Ebenso wurde z. B. das »Benzophenon-Nitrat« nur unter Benzophenon aufgeführt, während verwandte Verbindungen, für welche die Auffassung als Oxonium- bzw. Sulfoniumsalze sicherer begründet erscheint, beispielsweise die Dimethylpyroniumsalze, unter den Formeln der betreffenden quartären Hydroxyde Aufnahme fanden.

☛ Verzeichnis der Abkürzungen s. S. 3736.

C_1-Gruppe.

CH_4 Methan (Sumpfgas, Grubengas), B. von — u. Wasserstoff beim Erhitz. von Amylen: Entsteh. von —-Homologg. bei d. Einw. von $AlCl_3$ auf Amylen; Auftret. bei d. Druck-Destillat. d. künstl. Schmieröls **1** 391; B. bei d. Druck-Erhitz. ein. Zylinderöls **1** 399; —-Gehalt d. Kalilager-Gase **1** 777; B. bei Einw. von CH_3.MgJ auf Alkyl-α-pyrryl-ketone **1** 1015; elektrochem. Bild. aus Methylal **2** 1871; B. bei d. Destillat. von Cellulose **2** 2399; pyrochem. B. von Keten u. — aus Aceton **3** 2821; Bestimm. d. — bei d. Einw. von CH_3.MgJ auf organ. Verbb. mit akt. H-Atomen **3** 3590.

CO Kohlenoxyd, Photochem. Synth. d. Phosgens aus und Spalt. in — + Cl_2 **1** 130; gasvolumetr. Bestimm. d. Wasserstoffs neb. — dch. katalyt. Absorpt. mit Palladiumsol + Na-Pikrat **1** 254; —-Abspalt. aus Aldehyden (I. Mitteil.) **1** 772; Abspalt. aus *N*-Formyl-benzanilid **1** 889; Löslichk. in Metallen u. Legierungg. **1** 895; B. bei d. Einw. von C_6H_5.MgJ od. Silber auf Triphenyl-acetylchlorid; Abspalt. aus Hexaphenyl-acetanhydrid u. Triphenyl-acetaldehyd **1** 1137, 1142; photochem. Bild. in alkoh. Fenchon-Lsg. **2** 1346; B. aus Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoylamid-5 **2** 1599; B. aus α-Oxalyl-propionitril **2** 1830; elektrochem. B. aus Acetalen **2** 1871; Verhinder. d. Entw. von — aus erhitzt. Alkaliformiaten dch. Zusatz von NaOH **2** 2269; B. bei d. Destillat. von Cellulose **2** 2399; B. aus Oxy-5 triazol-1.2.3 u. Brom **2** 2446; Abspalt. aus *p*-Oxy-phenyl-, *m*-Methyl *p*-oxy phenyl u. *p*-Methoxy-phenyl-9-fluoren-carbonsäure-9 **2** 2503, B. aus Aceton bzw. Keten **3** 2821; Entcarbonylier. d. aus Phenylbrenztraubensäure u aromat. Kohlenwasserstoff. entsteh. *tert.* Säuren **3** 2883; Abspalt. aus Oxalyl-chlor-essigsäure-diäthylester **3** 3529; Abspalt. aus d. Diphenyl-[(bis anilino-methyl) 3-oxy-4-phenyl]-essigsäure **3** 3583.

CO_2 Kohlendioxyd s. Kohlensäure (Sachregister).

CCl_4 Tetrachlor-methan (Kohlenstofftetrachlorid), Farbe d. Lsgg. von Triphenylmethyl Derivv. in — **1** 187; B. von Doppelverbb. mit Tetraaryl-äthylendichloriden **3** 2942, 2950; Wirk. d. —-Dämpfe auf Mineralien; Verwend. zur quantitat. Anal. **3** 3135.

CS_2 Schwefelkohlenstoff, Nachweis mit Thallo-acetylacetonat **1** 1079; Einw. von — + KOH auf Acetophenon **2** 1252; Darst. von TaS_2 aus Ta_2O_5, — u. H_2S **2** 1638; Einw. auf Alkylmagnesiumsalze (CH_3.MgJ, C_2H_5.MgBr u. C_6H_5.CH_2.MgCl) **2** 2481; Geruch d — **3** 2739.

1 II

CHN Ameisensäurenitril (Cyanwasserstoff, Carbonyl-imid, Blausäure), Anlager.: an Rhodeose **1** 474; an d. Spalt.-Prodd. d. Convolvulins bzw. d. Convolvulinsäure u. Purginsäure **1** 477; Rhodeose- — -Additionsprodd. **1** 482; B. von Rubeanwasserstoff bei d. Trenn. von Cu u. Cd mittels H_2S in Ggw. von K-Cyanid **1** 753, 958, 1194; Umsetz. von Säure-imidchloriden mit Salzen organ. Säuren u. mit K-Cyanid **1** 886; Verh d. Peroxydase aus Hedera helix geg. — **2** 1328; B. u. Bestimm. bei alkal. Verseif. d. Glycerin-trinitrats **2** 1422, 1428; colorimetr. Bestimm. klein. Mengen — als Berlinerblau **2** 1430; Einw. von alkoh.-wäßrig. KCN-Lsg. auf *o*- u. *p*-Xylylendibromid **2** 1837; Nachweis klein. Mengen dch. d. Berlinerblau- u. Rhodan-Probe **2** 2127; Anlager. an Stickstoffwasserstoffsäure **2** 2219; Einw. von K-Cyanid auf Schiffsche Basen **2** 2274, 2285; Aldehyd-sulfoxylate u. KCN; Redukt. von Indigo-Carmin dch. Rongalit bei Ggw. von KCN **2** 2350; Einw. von KCN auf Nitro-2-benzaldehyd; Nicht-Existenz d. »Dinitro-2.2'-desoxybenzoins« von Popovici **3** 2606; Anlager. an *d*-Ribose **3** 3142; Einw. d. K-Salz. auf d. Jodalkylate bzw. Dimethylsulfat-Additionsprodd. von Alkyl-5-*i*-oxazolen **3** 3336.

CHN_7 [Tetrazol-1.2.3.4-yl-5]-azid (Azido-5-tetrazol-1.2.3.4), B. aus d. Diazohydrat $C_2H_8ON_{10}$ (aus Amino-guanidin); E., A. d. Ag-Salz. **1** 1088, 1092.

CH_2N_4 Tetrazol-1.2.3.4, Überf. d. Amino-guanidins in —-Derivv. **1** 1087, **2** 1866; vgl. auch **1** 682; Synth. von Triazol u. — aus Stickstoffwasserstoffsäure; Darst. aus HN_3 + CHN **2** 2219; B. von Derivv. aus Diazohydraziden **3** 2906.

Tetrazol-1.2.3.5, Synth. von Derivv. aus Arylaziden **3** 2899.

CH_2J_2 Dijod-methan (Methylendijodid), Spektrochem. Verh. **1** 1185.

CH_2S Thio-formaldehyd, B. von Verbb. aus — u. Thioacetaldehyd bei d. Einw. von dunkl. elektr. Entlad. auf Dimethylsulfid **2** 1873.

CH_3N_5 [Tetrazol-1.2.3.4-yl-5]-amin (*C*-Amino-tetrazol, Aminotetrazotsäure), B. aus d. Diazohydrat $C_2H_8ON_{10}$ (aus Amino-guanidin) bzw. dess. Salzen **1** 684, 1089; B. aus u. Überf. in Diazoamino-5.5′ tetrazol **2** 1867, 1870

[Imino-amino-methyl]-azid (*C*-Triazo-formamidin). — Hyperchlorat, B., E., A. **1** 1088, 1095.

CH_3Br Brom-methan (Methylbromid), Abspalt. aus *quart.* Bromiden $(C_6H_5.CH_2.CH_2)N(Alk)_2(CH_3).Br$ **3** 3213.

CH_3J Jod methan (Methyljodid), Spektrochem. Verh. **1** 1184.

CH_4O Methylalkohol (Carbinol, Holzgeist, Methanol), Photochem. Kondensat. mit Aceton **1** 945; Addit. d. K-Verb. bei d. Salzbild. von Pikryl-aryl-aminen u. Dinitro-2.4 diphenylamin; Rückbild. aus d. chinolnitronsaur. Salzen **2** 1550, 1553, 1562.

CH_4O_3 Trioxy-methan (Orthoameisensäure). — Triäthylester s. $C_7H_{16}O_3$, Triäthoxy-methan.

CH_4N_6 [Tetrazol-1.2.3.4-yl-5]-hydrazin, B. aus Diazoamino-5.5′-tetrazol; E. d. Benzalverb **2** 1870.

CH_5N Methylamin (Carbinamin), B. aus Dimethylsulfat u. NH_3 **1** 139; B. von Formaldehyd bei d. Autoxydat. d. Lsgg. von $Cu(OH)_2$ in — **1** 767; Einw. auf *o*-Xylylendibromid **2** 1359; (Nicht-)Bild. aus Äthyl-7-apotheobromin (Berichtig. ein. Angabe von van der Slooten); Abspalt. aus *i*-Apokaffein **2** 1621, 1629; B. bei d. Kondensat. von *N*,*N*′-Dimethylharnstoff + *N*,*N*′-Dimethyl-alloxan, sowie aus Allo- u. Desoxy-allokaffursäure; Verss. zur Anlager. an Allokaffein **2** 1602, 1605, 1615; Kondensat. mit Di-*n*-propyl-, Methyl-äthyl-, Methyl-*n*-propyl- u. Äthyl-*n*-propyl-keton, sowie mit *i*-Valeraldehyd **2** 2038; Einw. auf *N*-*o*-Xylylen-piperidiniumbromid **2** 2306, 2314; Einw. auf *α*,*ζ*-Dijod-hexan **3** 2857; Einw. auf Benzoesäure-[*ε*-jod-*n*-amyl]-amid **3** 2878. — *p*-Bromphenyl-oximino-oxazolon-Salz, B., E., A. **1** 78. — Dimethyl-violurat, B., E., A. **1** 49. — Hexachloroosmeat, B., E., A. **3** 3236.

CH_5N_3 [Imino-amino-methyl]-amin (Guanidin), Mikrochem. Bestimm. **1** 44; Synth. d. *d*,*l*-Arginins u. d. isomer. *δ*-Amino-*α*-guanidino-valeriansäure; B. aus [*γ*-Cyanamino-propyl] phthalimino-malonester **1** 644; Diazotier. d. Amino-—, ein Beitr. zur Kenntn. d. Diazohydrazoverbb. (Tetrazene) **1** 682, 1087; Einw. auf [*ε*-Benzoylamino]-*α*-brom-capronsäure u *δ*-[Nitro-3-benzoylamino]-*α*-brom-valeriansäure **1** 934, **2** 2189; Verh. von —-Derivv. geg. salpetrige Säure; volumetr. N-Bestimm. **3** 3174; Darst. von Acyl-guanidinen aus — u. Säureestern **3** 3586 —-Hypophosphat, B., E, A, Nachweis d. Unterphosphorsäure als — **2** 2008.

1 III

C_2-Gruppe.

2 II

2 III

C_4-Gruppe.

säuren; Nachw. dch. Überf. in Acetylamino-4-benzoesäure 2 2576, 2579 Anm; pyrochem. Zers. unt. Bild. von Aceton, Keten, Methan u. CO_2 3 2822; Aktivier. von Sulfurylchlorid dch. — 3 2949; Einw. auf Aldehyde u. Ketone; Überf. d. Diacetate in Enol-acetate 3 3291; Einw. auf Sulfanilid 3 3300; Verh. von — bei hoh. Temp.; B. von Aceton, Keten u. Acetyl-aceton 3 3517; Einw. auf Methylamino-2- u. [Methyl-nitrosamino]-2-benzoesäure 3 3539.

$C_4H_6O_4$ Bis-acetyl-hydroperoxyd (Acethyperoxyd), Auftret. bei d. Acetat-Elektrolyse (Berichtig. zur Abhandl. von Kaufler u. Herzog, B. 42, 3861 [1909]) 1 266; B. aus Acetylchlorid u. wasserfreiem H_2O_2 2 1882.

Äthan-α,α-dicarbonsäure (Methyl-malonsäure, *i* Bernsteinsäure). — Diäthylester, Nitrier. 3 3245; Einw. von α Brom-*i*-buttersäureester 3 3250.

Äthan-α,β-dicarbonsäure (Bernsteinsäure), Umlager. von Cinchonin in Cinchotoxin dch. — 3 3309; Verh. d. Salze beim Schmelz. 3 3 25.

$C_4H_6O_5$ α-Oxy-äthan-α,β-dicarbonsäure (Apfelsäure), Umwandl. d. Maleinsäure in *racem.* — üb. d. Hg-Salz d. α-Oxy-α'-acetoxymercuri-bernsteinsäure, E, A 1 578.

$C_4H_6O_6$ *d*-α,β-Dioxy-äthan-α,β-dicarbonsäure (*d*-Weinsäure), B. von Ameisensäure bei d. Autoxydat. von Fehlingscher Lsg. 1 766; Darst. von Brenztraubensäure aus — + $KHSO_4$ 2 2188; Umlager. von Cinchonin in Cinchotoxin dch. — 3 3309. — Diäthylester, Fähigk. zur Komplexbild. mit Schwermetallsalzen 1 1062.

$C_4H_6O_8$ α,α,β β-Tetraoxy-äthan-α,β-dicarbonsäure (Dioxy-weinsäure), Verh. geg. Titanverbb., Bemerk. zur Abhandl. von J. Piccard, B. 42, 4341 [1909] 1 268.

$C_4H_6N_2$ Methyl-2-imidazol, Jodier. 2 2244, 2253.

C_4H_7N α-Methyl-propionsäurenitril (β-Cyan-propan, *i*-Butyronitril), B. aus *i*-Butyraldehyd-phenylhydrazon, E., Verseif. 2 2298.

C_4H_8O Methyl-äthyl-keton, Überf. in Diacetyl-monoxim 2 1958; Addit. von Methylamin 2 2041.

$C_4H_8O_2$ Propan-α-carbonsäure (*n*-Buttersäure), Verh. d. Salze beim Schmelz. 3 3122, 3132.

Propan-β-carbonsäure (*i*-Buttersäure), Verh. d. Salze beim Schmelz. 3 3122, 3132.

Essigester s. $C_2H_4O_2$, Essigsäure, Äthylester d. —

$C_4H_8O_3$ α-Oxy-*n*-buttersäure, Verh d. Salze beim Schmelz. 3 3125.

β-Oxy-*n*-buttersäure, B. aus Crotonsäure bzw. Anhydro-[β oxy-α-hydroxymercuri-buttersäure], E. 1 579.

α-Methyl-α-oxy-propionsäure (α-Oxy-*i*-buttersäure), Verh. d. Salze beim Schmelz. 3 3125.

$C_4H_8O_4$ *l*-α,β,γ-Trioxy-*n*-buttersäurealdehyd (*l*-Erythrose), B. aus *l* Arabonsäure, E., Derivv. 2 1645.

$C_4H_8J_2$ α,δ-Dijod-butan, Einw. von K_2S, Überf. in Thiophen-tetrahydrid 1 549.

4 III

$C_4H_2O_3Br_2$ Dibrom-maleinaldehydsäure (Mucobromsäure), Einw. von HNO_3; Überf. in Dibrom-maleinsäure u. der. Anhydrid 2 1273.

$C_4H_2O_4N_2$. Mesoxalyl-harnstoff (Alloxan), Konstitut. 1 95; Kondensat. mit Methyl-, Äthyl-, *N*, *N'*-Dimethyl- u. -Diäthyl-harnstoff 2 1514, 1592; Einfl. von Substituentt. auf d. Festigk. d. —-Kerns 2 1633; Verh. geg. NaOCl 2 1999; Kondensat. mit Benzoyl-essigestern 2 2406; vgl. 3 3399.

$C_4H_2O_4Br_2$ Dibrom-maleinsäure, Darst., E., A., Anhydrid, Methylester 2 1273.

$C_4H_3O_3N_7$ [Nitroso-4-oxy-5 triazol-1.2.3-yl-1]-[essigsäure-azid](?), B., E. 1 867, 880.

$C_4H_3O_4N_3$ [Nitroso-malonyl]-harnstoff, Erkenn. d. blauen Violurate als Derivv. d. — 1 67; Beziehh. d. Purpursäure zum — 1 92.

[Oximino-malonyl]-harnstoff (Violursäure), Pantochrome Dimethyl- u. Diphenyl-violurate 1 45; Pantochromie von Violuraten u. verwandt. Oximino-keton-Salzen 1 82.

$C_4H_3O_4Br$ α-Brom-äthylen-*cis*-α,β-dicarbonsäure (Brom-maleinsäure). — Chinolin-Salz, B., E., A. 3 2931. — Pyridin-Salz, B, E., A., Uberf in Acrylsäure-α-pyridiniumbromid 3 2931, 2935.

α-Brom-äthylen-*trans*-α,β-dicarbonsäure (Brom-fumarsäure). — Pyridin-Salz, B., E., A., Uberf. in Acrylsäure α-pyridiniumbromid 3 2931, 2935.

$C_4H_3O_5Cl$ α-Oxo-β-chlor-äthan-α,β-dicarbonsäure (Oxalyl-chlor-essigsäure). — Diäthylester, B., E, A, CO-Abspalt., Cu-Salz, Einw. von NH_3 u. Phenylhydazin 3 3529.

$C_4H_3N_2J_3$ Methyl-2-trijod-1.4.5-imidazol, B., E., A. 2 2244, 2253.

$C_4H_4ON_2$ Methyl-3-oxido-4 5-pyrazol, B., E.; A. d. Hydrats 3 2660.

$C_4H_4O_2N_2$ Dioxy-2.6-pyrimidin (Uracil), Abspalt. aus Hefe Nucleinsäure, E., A. 3 3150, 3161.

$C_4H_4O_3Cl_2$ β-Oxo-α,γ-dichlor-*n*-buttersäure (α,γ-Dichlor-acetessigsäure). — Äthylester, B. aus Chlor-essigester, E., A., Cu-Salz, Uberf. in α,α'-Dichlor-aceton 3 3581.

$C_4H_4O_4N_2$ Cyan-[carboxy-amino]-essigsäure. — Methyl-äthylester, B., E., A. 3 3320.

Diazomethan-carbonsäure-essigsäure (α,α-Diazo-bernsteinsäure). — Dimethylester, Darst., E., A., Kondensat. mit Fumarsäuredimethylester 1 1108. — Diäthylester, Konstitut. d. sog. *unsymm.* Azin-bernsteinsäureester aus —; Kondensat. mit Fumarsäure-dimethylester; Darst., Einw. von NH_3 1 1095, 1102.

$C_4H_4O_4Br_2$ α,β-Dibrom-äthan-α,β-dicarbonsäure (α,α'-Dibrombernsteinsäure), B. von Fumarsäure aus — u. NaJ in Aceton 2 1580; Einw. von Pyridin u. Chinolin; B., E, A. d. Salze $C_4H_4O_4Br_2$, 3 C_5H_5N u. $C_4H_4O_4Br_2$, C_5H_5N 3 2926. — Diäthylester, Kondensat. mit Na_2-Äthan-$\alpha,\alpha,\beta,\beta$-tetracarbonsäureester 3 2619.

stereoisom. α,β-Dibrom-äthan-α,β-dicarbonsäure (*i*-α,α'-Dibrombernsteinsäure). — Diäthylester, Kondensat mit Na_2-Äthan-$\alpha,\alpha,\beta,\beta$-tetracarbonsäureester 3 2622.

C_4H_7OCl *n*-Buttersäure-chlorid, Einw. auf *α*-Pyrryl-magnesiumjodid **1** 1016.

$C_4H_7O_2N$ Methyl-[α-oximino-äthyl]-keton (Diacetyl-oxim, Butanon-2-oxim-3), Darst., E., Bromier. **2** 1958.

Oxy-3-pyrrolidon-2, B., E., A., Salze, Aufspalt. zur *γ*-Amino *α*-oxy-*n*-buttersäure **3** 3277.

$C_4H_7O_2N_5$ [Diazoacetyl-amino]-[essigsäure-hydrazid], — u. Oxy-5-triazol-1.2 3-acethydrazid-1; Darst., E., A., Spalt., Benzal- u. *i*-Propyliden-Deriv.; Überf. in Chlor- u. Oxy-acetyl-glycinhydrazid, Kondensat. zu Oxy-5-triazol-1.2.3-acethydrazid-1 **1** 862, 869; Einw. von Halogenwasserstoffsäuren **2** 2458.

[Oxy-5-triazol-1 2 3-yl-1]-[essigsäure-hydrazid], Diazoacetyl glycinhydrazid u. —; B., E., A. d. Hydrazin-Salz; K-, Ag-Salz, Hydrat, Hydrochlorid, Benzal- u. *i*-Propyliden-Deriv., Einw. von salpetrig. Säure **1** 862, 864, 873.

$C_4H_7O_3N$ [α-Oximino-äthyl] [oxy methyl]-keton (Oxy-1-diacetyl-oxim-3), B., E., A., Phenylhydrazon **2** 1961.

$C_4H_7O_4N$ *α*-Amino-äthan-*α*,*β*-dicarbonsäure (Asparaginsäure), Einseitig. Esterbild. d. Benzoyl- — **1** 661; Darst. von Diazobernsteinsäure-diäthyl- u. -dimethylester aus — **1** 1102, 1108; volumetr. N-Bestimm. in —; Titrat. bei Ggw. von Rosolsäure **3** 3173, 3178

$C_4H_8O_2N_2$ *N*,*N'*-Diacetyl-hydrazin, Einw. von Diazoniumsalzen **3** 2908.

[Glycyl-amino]-acetaldehyd, Verss. zur Synth. d. — **1** 634, **2** 1758.

$C_4H_8O_2S$ [Äthyl-thio]-essigsäure (*S*-Äthyl-thioglykolsäure), E., A, Molgew., photochem. Umlager. d. Platosalz. **1** 580.

$C_4H_8O_3N_2$ Glycyl-glycin, B. bei d. Spalt. d. *d*-Alanyl- — dch. Fermente **2** 2429; Verh. geg salpetrig. Säure **3** 3173. - Äthylester, Darst. d. Hydrochlorids, Überf. in Diazoacetyl-glycin **1** 868.

α-Amino-äthan-*α*,*β*-dicarbonsäure-*β*-amid (Asparagin), Benzoylier. von *l*- — **1** 667; Verh. geg. salpetrig. Säure, volumetr. N-Bestimm. **3** 3173.

C_4H_9ON Methyl-[α-amino-äthyl]-keton (Amino-3-butanon-2), Einw. von Alkalien; B. von Tetramethyl-2.3.5 6-pyrazin-1.4 u. Tetramethyl-2.3.4.5 amino-3-(*i*-)pyrrol (?) **1** 495.

$C_4H_9O_2N$ *α*-Amino-*n*-buttersäure, Derivv. d. — **3** 2796.

γ-Amino-*n*-buttersäure, Addit. von Cyanamid **3** 2882.

$C_4H_9O_3N$ *γ*-Amino-*α*-oxy-*n*-buttersäure, Synth. d. — u. ihr. *N*-Trimethylderiv.; B., E., A., Salze, Überf. in u. Rückbild. aus Oxy-3-pyrrolidon-2, Verss. zur Verester., Methylier. **3** 3272.

$C_4H_9O_3N_3$ [Oxyacetyl-amino]-[essigsäure-hydrazid], B., E., A. d. Benzalderiv. **1** 864, 872.

$C_4H_{10}OS$ Diäthylsulfoxyd, B., E; A. d. Ferrocyanids **2** 1407.

$C_4H_{10}O_2S$ Diäthylsulfon, B. bei d. Einw. von H_2O_2 auf Diäthylsulfid **2** 1407.

$C_4H_{10}O_3S$ Schwefligsäure-diäthylester (*symm.* Diäthylsulfit), Einw. von Alkylmagnesiumverbb. **1** 1133.

unsymm Diäthylsulfit s. $C_2H_6O_3S$, Äthan-sulfonsäure, Äthylester d. —.

$C_4H_{10}O_4S$ Schwefelsäure-diäthylester (Diäthylsulfat), Vollständig. Äthylier. mit — **2** 1884.

$C_4H_{13}ON$ Tetramethyl-ammoniumhydroxyd. — *p*-Bromphenyl-oximino-oxazolon-Salz, B., E., A. **1** 73. — Dimethyl-violurat, B., E, A. **1** 49. — Stearat, Verh beim Schmelz. **3** 3123.

4 IV

$C_4H_2O_2N_2Cl_2$ [(α-Cyan-β,β-dichlor-äthylenyl)-amino]-ameisensäure. — Äthylester, Einw. von Ozon, Salpetersäure, Aminen u Alkoholaten **3** 3314.

$C_4H_4O_2N_2S$ Imino-2-oximino-3-oxo-4-[thiophen-tetrahydrid], B., E., A., Redukt. **2** 1953.

$C_4H_4O_2N_4Br_2$ [Dibrom-4.4-triazol-1.2.3-on-5-yl-1]-[essigsäure-amid], B., E., A, Spalt. **1** 857.

$C_4H_4N_2ClBr$ Methyl-3-chlor-5-brom-4-pyrazol, B., E., A., Uberf. in Trimethyl-1.2.3-brom-4-sulfido-2.5-[pyrazol-dihydrid-2.2] **2** 2107.

$C_4H_4N_2ClBr_3$ Methyl-3-chlor-5-pyrazol-perbromid-4, B., E., A. **2** 2107.

$C_4H_4N_2ClJ$ Methyl-3-chlor-5-jod-4-pyrazol, B., E., A. **2** 2108.

C_4H_5ONS Imino-2-oxy-4-[thiophen-dihydrid-2.5], B., E., A., Einw. von $NaNO_2$, Brom u. Formaldehyd **2** 1952.

C_4H_5ONMg α-Pyrryl-magnesiumhydroxyd. — Jodid, Synth. von Alkyl-α-pyrryl-ketonen aus Säureestern u. — **1** 1012.

$C_4H_5O_2N_3S$ Imino-2-oxy-4-[thiophen-dihydrid-2.5]-diazoniumhydroxyd-3(?), B., E., A., Pb-Salz **2** 1954.

$C_4H_5O_2N_4Cl$ [Chloracetyl-amino]-[essigsäure-azid], B., E, A., Uberf. in eine bei 184—185° schmelz. Verb. in d. Anilid u. Urethan **2** 2460.

$C_4H_5O_2N_4Br$ [Bromacetyl-amino]-[essigsäure-azid], B., E., A., Überf. in d. Anilid u. Urethan **2** 2463.

$C_4H_5O_2N_4J$ [Jodacetyl-amino]-[essigsäure-azid], B., E., Überf. in d. Urethan **2** 2465.

C_4H_6ONCl β-Oxy-γ-chlor-*n*-buttersäurenitril, Einw. von Trimethylamin **3** 2705.

$C_4H_6ON_2S$ Imino-2-amino-3-oxy-4-[thiophen-dihydrid-2.5], B., E., A., Benzalderiv., Diazotier. **2** 1953.

$C_4H_6O_2NBr$ [α-Oximino-äthyl]-[brom-methyl]-keton (Brom-1-diacetyl-oxim-3), B., E., Acetylderiv. **2** 1959.

$C_4H_7O_2N_2J$ [Jodacetyl-amino]-[essigsäure-amid], B., E., A. **2** 2467.

$C_4H_7O_3N_2Cl$ [(Chloracetyl-amino)-methyl]-[amino-ameisensäure]. — Äthylester (*N*-Chloracetyl-aminomethyl-urethan), B., E., A. **2** 2461.

$C_4H_7O_3N_2Br$ [(Bromacetyl-amino)-methyl]-[amino-ameisensäure]. — Äthylester (*N*-Bromacetyl-aminomethyl-urethan), B., E., A. **2** 2463.

$C_4H_7O_3N_2J$ [(Jodacetyl-amino)-methyl]-[amino-ameisensäure]. — Äthylester (*N*-Jodacetyl-aminomethyl-urethan), B., E., A. **2** 2465.

$C_4H_8O_2N_2S_2$ Dimethyldisulfid-α,α'-di-[carbonsäure-amid] (Disulfid-acetamid), B., E., A. **1** 225.

$C_4H_8O_3N_3Cl$ [Chloracetyl-amino]-[essigsäure-hydrazid]. — Hydrochlorid, B., E., A., Benzalderiv. **1** 863, 871; Diazotier **2** 2460.

$C_4H_8O_3N_3Br$ [Bromacetyl-amino]-[essigsäure-hydrazid], B., E., A. d. Hydrobromids u. Benzalderiv.; Diazotier. **2** 2462.

$C_4H_8O_3N_3J$ [Jodacetyl-amino]-[essigsäure-hydrazid], B., E. d. Hydrojodids; Benzalverb., Diazotier. **2** 2464.

4 V

C_4H_4ONBrS Imino-2-oxy-4-brom-3-[thiophen-dihydrid-2.5], B., E., A. **2** 1955.

C_5-Gruppe.

C_5H_6 *cyclo*-Pentadien, Mol.-Refrakt. u. -Dispers. **1** 820; Berichtig. hierzu **2** 1545.

C_5H_{10} »Amylen«, Umwandl. in Naphthene u. Schmieröl; B. von CH_4 u. H beim Erhitz. von —; Einw. von $AlCl_3$; Überf. in künstl. Schmieröl **1** 390; vgl. auch **1** 405; Einw. von Benzoyl-hyperoxyd **1** 464; vgl. dazu **1** 959.

β-Methyl-β-butylen (Trimethyl-äthylen, *i*-Amylen), Oxydat zum Glykol **1** 1060; katalyt. Redukt. bei Ggw. von CuO, Cu u. Fe **3** 3388.

Methyl-*cyclo*-butan, B bei d. Druck-Erhitz. ein. Zylinderöls, E., A. **1** 401.

C_5H_{12} *n*-Pentan, B. bei d. Druck-Erhitz. ein. Zylinderöls, E., A. **1** 401; Verh. geg. flüss. Luft, Verwend. als Kältebad **2** 1704 Anm. 1; Synth. von Verbb. d. *n*-Amyl-Reihe aus Piperidin **3** 3596.

β-Methyl-butan (*i*-Pentan), B. bei d. Druck Erhitz. ein. Zylinderöls **1** 401; Einw. d. dunkl. elektr. Entlad. auf — + NH_3 **2** 1873; katalyt. Redukt. von *i*-Amylen zu — bei Ggw. von Cu, CuO u. Fe **3** 3388.

5 II

$C_5H_4O_2$ Furan-aldehyd-2 (Furfurol), Oxymethyl-5-— als Ursache einig. Farbenreaktt. d. Hexosen; Farben-Reakt. d. Sesam-Öls u. Anilins mit — **2** 2357; Oxymethyl-5-— u. seine Beziehh. zur Cellulose; B. aus d. Oxymethyl-5-deriv. u. Unterscheid. von letzter. mittels β-Naphthylamin **2** 2391; B. bei d Destillat. von Cellulose; Isolier. als Phenylhydrazon u. Semioxamazon **2** 2401.

Pyron-1.4, Einw. von Dimethylsulfat auf Dimethyl-2.6-—; B., E. A., Konstitut. d. Pyroxoniumverbb. (»Pyryliumverbb.« von Decker) **2** 2337.

$C_5H_4N_4$ Triazo-1.2-pyridazin-4.9 (Triazo-2.3-pyridazin-7.0), B., E., A. von Derivv. **2** 1975.

Triazo-1.3-pyrimidin-4.8 (Triazo-1.3-pyrimidin-7.0'), Derivv. d. Methyl-2-— **1** 375.

Purin, Mikrochem. Bestimm. d. —-Derivate **1** 44; —-Basen d. Hefe Nucleinsäure **3** 3150.

C_5H_5N Pyridin, B., E., A. von Verbb. mit Dimethyl- u. Diphenyl-violursäure, sowie ihr. Salzen; bathochrome Wirk. **1** 48, 51, 55, 58; vgl. auch **1** 85; B., E. A. d. Verb. mit *p*-Bromphenyl-oximino-oxazolon u. Derivv. ders. **1** 72, 74; Farbe u. Leitfähigk. d. Lsg. von Triphenylmethyl-bromid u. -chlorid in — **1** 336; Redukt. mit Ca bzw. Na + Alkohol **2** 1701; Kondensat. d. Methyl-nonyl-ketons, Methyl-α-naphthyl-ketons u. Methoxy-4-acetophenons mit Aldehyden u. Überf. d. Prodd. in —-Derivv. **2** 1861;

Trioxy-2.6.8-*i*-purin (Trioxo-2.6.8-[purin-hexahydrid-1.2.3.5.6.8], *i*-Harnsäure), B., E., A. von Derivv. d. *i*-Harnsäure—; Bezeichn. von Mulders »—« als [Cyan-amino]-5-barbitursäure 3 3553.

[Cyan-amino]-5-barbitursäure, Bezeichn. von Mulders »*i*-Harnsäure« als — 3 3556.

$C_5H_4O_4N_2$ Methyl-1-alloxan, Kondensat. mit *N,N'*-Dimethyl-harnstoff 2 1606.

$C_5H_5ON_5$ Amino-2-oxy-6-purin (Guanin), Verwandl. in Xanthin dch. HCl 1 805, B. aus Hefe-Nucleinsäure 3 3150; Verh. geg. salpetrige Säure; volumetr. N-Bestimm. im — 3 3173.

$C_5H_5O_3N$ β-Cyan-α-oxy-crotonsäure (*enol*-α-Oxalyl-propionsäurenitril), B., E., Derivv. 2 1828, 1836.

β-Cyan-α-oxo-buttersäure (α-Oxalyl-propionsäurenitril). — Äthylester (Propionitril-oxalester), B., E., A., K-Verb., Enolisat., Verseif., Spaltt., Überf. in d. Amid, Oxim, Phenylhydrazon, *p*-Nitrobenzoyl-deriv.; Einw. von Anilin, Hydrazin, Brom; Äthylier.; Spalt. dch. Diazoniumsalze 2 1826, 1829.

$C_5H_5O_4N$ β,γ-Dioxy-crotonsäure-γ-lacton-α-[carbonsäure-amid] (Tetronsäure-[carbonsäure-3-amid]), B., E., A., Cu-Salz, Überf. in Tetronsäure 2 1948.

$C_5H_5O_5N$ β-Aceto-α-nitro-acrylsäure (?), B., E., A., Ba-Salz 2 1900.

$C_5H_5N_2J_3$ Äthyl-1-trijod-2.4.5-imidazol, B., E., A. 2 2244, 2252.

C_5H_6OS Pyrothioniumhydroxyd, Bezeichn. d. »Thiopyryliumhydroxyds« (Decker) als — 2 2340.

Thiopyryliumhydroxyd (Decker), Bezeichn. als Pyrothioniumhydroxyd 2 2340.

$C_5H_6O_3N_2$ β-Cyan-α-oximino-buttersäure (α-Oxalyl-propionsäurenitril-oxim). — Äthylester, B., E., A. 2 1832.

Oxalyl-[*N,N'*-dimethyl-harnstoff] (Dimethyl-1.3-parabansäure, Cholestrophan), B. aus Dimethyl-7.9-harnsäureglykol-4.5 2 1513; B. aus Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoylamid-5 2 1598; B. aus Allokaffursäure 2 1610.

$C_5H_6O_5N_4$ Pentaoxy-2.4.5.6.8-[purin-dihydrid-4.5] (Trioxo-2.6.8-dioxy-4.5-[purin-octohydrid], Harnsäure-glykol-4.5), B., E., Spalt., mögl. Ident. d. »Alluransäure« mit —; Dimethyl-7.9, Methyl-7 (?)-, Diäthyl-7.9- u. Äthyl-7(?)-Deriv. 2 1511; Einfl. von Substituentt. auf d. Beständigk. d. — 2 1633.

Alluransäure, Mögl. Ident. mit Harnsäure-glykol-4.5 2 1514.

C_5H_7ON Dimethyl-2.5-oxazol, B., E., A. 2 1287.

$C_5H_7O_2Tl$ Thallo-[acetyl-acetonat], B., E., A., Mol.-Gew.; Verwend. zum Nachweis von CS_2 1 1078.

$C_5H_7O_3N$ Oxo-5-[pyrrol-tetrahydrid]-carbonsäure-2 (α-Pyrrolidon-α'-carbonsäure), Synth. von Polypeptiden, Derivv. d. —; B. aus Glutaminsäure, Überf. in d. Chlorid u. Kuppel. mit Glycin 2 2151.

$C_5H_7O_4N$ α-Oxo-buttersäure-β-[carbonsäure-amid] (α-Oxalyl-[propionsäure-amid]), B., E., Phenylhydrazon 2 1831.

C_5H_7NS Dimethyl-2.5-thiazol, B. aus Acetylamino-aceton, E., A., Salze 2 1287.

5 IV

C_6-Gruppe.

6 II

$C_6H_2Cl_4$ Tetrachlor-1.2.3.5-benzol, B. aus Tetrachlor-2.3.4.6-anilin **3** 2752.

$C_6H_4O_2$ Benzochinon-1.2, Verh. geg. Triphenylmethyl-magnesiumchlorid **2** 1299, 1302.

Benzochinon-1.4, Verh. geg. Metallchloride u. Phenole **1** 160; Verh. geg. Hyperchlorsäure **1** 182; Einw. von Aminosäureestern **1** 525; B. aus *p*-Anisidin, *N*-Dimethyl-*p*-anisidin u. *p*-Amino-phenol; Bestimm. dch. Redukt. zum Hydro- — u. Reoxydat. mit Jod **1** 715, 723; neue Typen Chinhydron-artig. Verbb. (aus —-mono- u. -*bis*-chlorimid mit Hydrochinon u. Benzidin) **1** 798; Titrat. äther. —-Lsgg. mit HJ + Thiosulfat **1** 1172; B. bei d. Einw. von salpetrig. Säure auf Hydrochinon-methyläther **2** 1215; Einw. von Triphenylmethyl u. Triphenylmethyl-magnesiumchlorid; Entsteh. von Hydrochinon-*bis*-triphenylmethyläther u. Rückbild. aus letzter. **2** 1298; B. von — als Ursache d. spontan. Rotfärb. d. Phenols **2** 1416; B. aus Hydro — u. Dehydro-chinacridon **2** 2209; Entsteh. von —-Derivv. bei d. Oxydat. d. Anilins; B. aus Anilino-2— u. Dianilino-2.5-—-imin-1 **2** 2588, 2593: Addit.-Prodd. mit Diphenyl- u. Triphenylamin; Erkenn. d. rotviolett. Farbstoffs aus *N*, *N*-Diphenyl hydrazin als —-[phenyl-imid]-1 [diphenyl-hydrazon]-4 u. B. aus letzter. **3** 3262, 3267; katalyt. Redukt. **3** 3398: Einw. auf Methyl-[amino-4-phenyl]-sulfid **3** 3445: volumetr. Bestimm. mit $TiCl_3$ **3** 3456; Einw. von Hydropersulfid u. Schwefelwasserstoff; Überf. in u. Rückbild. aus Bis-—-*oxonium*-hydrotrisulfid u. Trischinhydron-*oxonium*-hydrosulfid **3** 3599; Konstitut. d. chinhydron-artig. Verbb.; Addit.-Prodd. mit 1- u. 2-wertig. Phenolen; Verlauf d. Einw. d. Anilins **3** 3604, 3610.

$C_6H_4O_5$ Furan-dicarbonsäure-2.5 (Dehydro-schleimsäure), B. aus Oxymethyl-5-furfurol **2** 2361.

$C_6H_4O_8$ Äthylen-tetracarbonsäure (Dicarbin-tetracarbonsäure). — Tetraäthylester, B. aus Dibrom-malonester u. NaJ, E. **2** 1530, 1532; B. bei d. Kondensat. von Na_2-Äthan $\alpha,\alpha,\beta,\beta$-tetracarbonsäureester mit α,β-Dibrom-bernsteinsäureester, E. **3** 2621.

$C_6H_5N_3$ Triazo-benzol (Phenylazid, Diazobenzol-imid), Anlager. an Acetylen u. Benzoyl-essigester; Verh. geg. Zimtsäureester, Blausäure u. Cyan **2** 2219; Kondensat. mit Acetaldehyd- u. Glyoxylsäure-phenylhydrazon **3** 2901; B. bei d. Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf *N*,*N'*-Diacetylhydrazin **3** 2908.

Pyrazo-1.2.7-pyridin, Definit.; B., E., A. von Derivv. **3** 3401.

C_6H_5Cl Chlor-benzol, Kondensat. mit Dichlor-2.2-acenaphthenon **3** 2919.

C_6H_5Br Brom-benzol, B. aus Benzol u. HBrO **1** 672; Kondensat. mit Acet-*p*-anisidid **1** 708; Einw. d. Mg-Verb. auf α,α'-Dibrom-dimethyläther **1** 943; Einw. von — + Na auf ω-Brom-phenetol **2** 2182.

C_6H_5J Jod-benzol, B. bei d. Einw. von Na-Hyperoxyd auf Phenyljodidchlorid **3** 2750 Anm. 3.

C_6H_6O Oxy-benzol (Phenol), B., E., A. von Verbb. mit Dimethylviolursäure u. ihr. Salzen; hypsochrome Wirk. **1** 47, 58; vgl. auch **1** 85: B., E, A. von Verbb. mit *p*-Bromphenyl-oximino-oxazolon-Salzen **1** 69; Darst. von Cumaranon-3; Verh. d. Acetats u. Chlor-acetats geg. $AlCl_3$

$C_6H_{10}Br_4$ Methyl-3-tetrabrom-1.2.3.4-pentan, B., E., A. 2 1584.

$C_6H_{11}N$ Capronsäurenitril (*n*-Amylcyanid), Synth. aus Piperidin, B. aus *n*-Amylbromid, E, Verseif., Redukt. 3 3599.

$C_6H_{11}N_3$ Trimethyl-1.2.3-imino-2.5-[pyrazol-dihydrid-2.3] (Methyl-1-imino-2.5-pyrin), B., E., A. von Salzen 2 2115.

$C_6H_{11}Cl$ Methyl-3-chlor-4-penten-2, B., E., A., Abspalt. von HCl 2 1579.

$C_6H_{12}O$ Methyl-[α-metho-α-propenyl]-carbinol (Methyl-3-penten-2-ol-4), B., E., Acetylderiv.; Addit. von HCl, Oxydat., Überf. in Methyl-3-pentadien-2.4 2 1579.

Phenol-hexahydrid (*cyclo*-Hexanol), B., E. d. *d*-Glykosids 2 2522 Anm. 3; katalyt. Dehydratat. 3 3385.

Äthyl-*n*-propyl-keton (Hexanon-3), Einw. von Methylamin 2 2047.

Methyl-*i*-butyl-keton (Methyl-2-pentanon-4), Verh. geg. d. Licht 2 1349; B. bei d katalyt. Redukt. d. Mesityloxyds, E, A. 3 3395.

Methyl-*tert.*-butyl-keton (Pinakolin, Dimethyl-2.2-butanon-3), Photochem Verh. 2 1349.

$C_6H_{12}O_2$ Oxy-4-[phenol-hexahydrid] (Chinit, *cyclo*-Hexan-diol-1.4), Katalyt. Bild. u. Dehydratat. 3 3384.

α-Äthyl-*n*-buttersäure (Diäthyl-essigsäure), Verh. d. Salze beim Schmelz. 3 3126.

α-Methyl-*n*-valeriansäure (Methyl-*n*-propyl-essigsäure), Verh. d. Salze beim Schmelz. 3 3126.

β-Methyl-*n*-valeriansäure (*sek.*-Butyl-essigsäure), Verh. d. Salze von *d*-— beim Schmelz. 3 3126

γ-Methyl-*n*-valeriansäure (*i*-Capronsäure), Verh. d. Salze beim Schmelz 3 3126, 3132.

Pentan-α-carbonsäure (*n*-Capronsäure, Hexansäure), Verh. d. Salze beim Schmelz. 3 3122, 3132: Synth. aus Piperidin; B. d. Nitrils aus *n*-Amylbromid 3 3599.

$C_6H_{12}O_3$ *trimol.* Acetaldehyd (Paraldehyd), Kondensat. mit Aceton 3 3284; Einw. von Acetanhydrid 3 3293.

$C_6H_{12}O_5$ Fucose, Beziehh. zur Rhodeose; Konfigurat. 1 471.

Rhamnose, B. aus Convolvulin bzw. Convolvulinsäure; Anlager. von HCN u. Überf. in Schleimsäure; Methyl-phenyl- u. *p*-Bromphenyl-hydrazon, sowie *p*-Bromphenyl-osazon; E., A., Hydrat 1 478, 480; Kondensat. mit Bis-[α-methylhydrazino-4-phenyl]-methan 2 1502.

Rhodeose, Konfigurat. d. —; Geschichtl., Beziehh. zur Fucose, Redukt. zu Rhodeit, Oxydat. zu Rhodeonsäure, Addit. von HCN; Oxydat. d. Rhodeonsäure-lactons 1 469; B. aus Convolvulin bzw. Convolvulinsäure: *p*-Bromphenyl-osazon 1 476, 482 Anm.; Blausäure-Additionsprodd. 1 482.

i-Rhodeose, Glykosidsäuren d. Convolvulins u. d. Zusammensetz. d. roh. —; B. aus Convolvulin bzw. Purginsäure; E., Phenyl- u. *p*-Bromphenyl-osazon 1 476.

$C_6H_{12}O_6$ *d*-Allose, B., E., Konfigurat., Einw. von Hydrazinen 3 3142, 3147.

d-Altrose, B., E., Konfigurat., Einw. von Hydrazinen, Oxydat. zu Taloschleimsäure 3 3142.

$C_6H_4O_2N_4$ Nitro-4-phenylazid, B. aus N-Acetyl- u. N-Benzoyl-N'-[nitro-4-benzolazo]-hydrazin 3 2912.

$C_6H_4O_3N_2$ β, γ-Dicyan-α-oxo-buttersäure [Äthylen-dicyanid-oxalsäure). — Äthylester, Darst., E., K-Salz d. Enol-Form; Fluorescenz u. spektrochem. Verh., Isomerisat. d. Keto-Form 1 228.

$C_6H_4O_5N_2$ Dinitro-2.4-phenol, B. d. K-Salz. aus N-Dimethyl-dinitro-2.4-anilin 2 1563; Erkenn. von Schmachtenbergs »[Nitro-4-benzolazo]-oxy-malonsäure« aus Methyl-3-benzolazo-4-oxy-5-pyrazol als — 3 2658.

$C_6H_4O_6N_2$ Dinitro-2.4-oxy-5-phenol (Dinitro-4.6-resorcin), Diacetyl- u. Dibenzoyl-Deriv., Überf. in Acetamino-4-nitro-6- u. Bis-acetamino-4.6-dioxy-1.3-benzol 2 2582.

$C_6H_4O_6N_4$ Trinitro-2.4.6-anilin (Pikramid), Chromoisom. N-Alkyl-derivv. d. — 2 1678; spektrochem. Verh. d. Aryl- — 2 1687; Verh geg. HCl bei tief. Temp 2 1823.

Nitro-6-oxy-3-benzochinon-1.2-oxim-2-diazoniumhydroxyd-4, B., E., Kuppl. mit β-Naphthol 2 2586.

Nitrosamino-4-nitro-6-oxy-3-benzochinon-1.2-oxim-2, B., E., A., Umlager. in d. Diazoverb., Einw. von HCl 2 2585.

$C_6H_4O_6S$ Dioxy-3.4-thiophen-dicarbonsäure-2.5. — Diäthylester, B, E. — Dimethylester, B., E., A. 1 903.

$C_6H_4NCl_3$ Trichlor-2.4.6-anilin, B. aus Arsanilsäure, E. 1 584; Addit. von HCl bei —75° 2 1823; Darst., Diazotier. u. Überf. in Trichlor-1.3.5-jod-2-benzol 3 2747.

$C_6H_4NBr_3$ Tribrom-2.4.5-anilin, B. aus Tribrom-4.5.7-isatin, E. 1 940.

Tribrom-2.4.6-anilin, B. bei d. Bromier d. Arsanilsäure 1 550; B. aus Anilin u. wäßrig. HBrO 1 674; B. aus [Amino-4-phenylarsin]-essigsäure 1 926; B. aus Tribrom-2.4.6-phenylazid 3 2763; B. bei d. Einw. von $NaOC_2H_5$ auf Tribrom-2.4.6-phenylazid 3 2903.

$C_6H_4N_2Cl_2$ Benzochinon-1.4-bis-[chlor-imid], Chinhydron-artig. Verbb. mit Hydrochinon u. Benzidin 1 799; Konstitut d. chinhydronartig. Derivv. d. — 3 3607.

$C_6H_4N_3Br$ Brom-2-phenylazid, B, E., A., Redukt. 3 2760.

Brom-3-phenylazid, B, E, A., Redukt. 3 2760.

Brom-4-phenylazid, Sdp., Redukt. 3 2760.

$C_6H_4N_3Br_3$ α-[Tribrom-2.4.6-phenyl]-triazen, B, Zerfall 3 2762.

$C_6H_4N_6Fe$ Ferrocyanwasserstoffsäure, Mikrochem. Bestimm. 1 33. Verh. belichtet. Lsgg. d. K-Salz. geg. Stickstoff u. Sauerstoff 1 172; vgl. dazu 1 751 u. 1 951. — Ferrisalz (Berlinerblau), Nachweis kleiner Mengen Cyan bzw. Blausäure als — 2 1430, 2127. — Verb. mit Diäthylsulfoxyd, B., E., A. 2 1407.

$C_6H_4Cl_3J$ Chlor-4-phenyljodidchlorid, Einw. von Na-Hyperoxyd 3 2750 Anm. 3.

C_6H_5ON Nitroso-benzol, Kondensat. mit Thionaphthon 2 1372; Verh. in Petroläther 2 1845 Anm. 1.

Benzochinon-1.4-imid-1, B. als Zwischenprod. d. Oxydat. von Amino-4-phenol 1 718.

C_6H_5OCl Chlor-4-phenol, Mol.-Refrakt. 1 97; Verh. d. Salze beim Schmelz. 3 3180; Konstitut. d. Verb. mit Benzochinon-1.4 3 3605.

$C_6H_8O_4N_2$ Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-amid], B., E., A., krystallograph. Untersuch. (Kolb), Äthylier., Diacetylderiv., Spalt., Oxydat. 2 1595.

Kaffursäure, Geschichtl., Erkenn. als Methyl-1-oxy-5-hydantoin [carbonsäure-5-methylamid], Überf. in Allo-—, Alkylier. 2 1618, 1627.

Methyl-1-oxy-5-hydantoin-[carbonsäure-5-methylamid], Erkenn. d. »Kaffursäure« als —, Alkylier.; B. aus Apokaffein, E., Ag-Salz, Überf. in Allokaffursäure 2 1620, 1627.

$C_6H_9N_2J$ Trimethyl-2.4.5-jod-1-imidazol, B., E., A. 2 2244, 2254.

$C_6H_{10}ON_2$ Trimethyl-1.2.3-oxido-2.5-[pyrazol-dihydrid-2.2] (»Methyl-1 antipyrin«), B. aus Dimethyl-1.3-chlor-5-pyrazol-halogenalkylaten-2, E., A., Hydrat 2 2109.

$C_6H_{10}O_2N_2$ Dimethyl-3.6-dioxo-2.5-piperazin (Alanin-anhydrid), Verh. geg. Jod 2 2260.

$C_6H_{10}O_2N_4$ Dimethyl-4.8-[acetylen-diurein], Einw. von NaOCl 2 1995.

$C_6H_{10}O_3N_6$ Diazoacetyl-glycyl-glycin-hydrazid, B., E., A., Benzalderiv.; Überf. in Oxy-acetyl- u. [Acetyloxy]-acetyl-glycyl-glycin-hydrazid 2 2447, 2452; Einw. von HCl 2 2460.

[(Oxy-5-triazol-1.2.3-yl-1)-acetyl]-glycin-hydrazid, B., E., A. von Salzen, Benzalderiv. 2 2454.

$C_6H_{10}N_2S$ Methyl-[dimethyl-1.3-pyrazolyl-5]-sulfid (Dimethyl-1.3-methylthio 5-pyrazol), B., E., A., Salze, Oxydat. 2 2112.

Trimethyl-1.2.3-sulfido-2.5-[pyrazol-dihydrid-2.2] (»Methyl-1-[thio-antipyrin]), B., E., A., Hydrat, Salze, Überf. in d. Trioxyd, Halogenalkylate 2 2110.

$C_6H_{11}O_2N$ β-Amino-γ-amylen-α-carbonsäure (β-Amino-[sorbinsäure-α,β-dihydrid], B, E., Benzoylderiv. 3 2667, 2671.

$C_6H_{11}O_2Cl$ [Chlor-ameisensäure]-amylester, Einw. auf Acetyl-salicylsäure 3 2991.

$C_6H_{11}O_2Br$ *d* γ-Methyl-α-brom-*n*-valeriansäure (*d*-α-Brom-*i*-capronsäure), B hochsied. Prodd. bei d. Darst. aus *d*-Leucin, Überf. in letzter. 2 2430; vgl 2 2437 Anm.

$C_6H_{11}O_4N_3$ Diglycyl-glycin. — Äthylester, Darst., Diazotier. 2 2451.

$C_6H_{12}O_4N_4$ [Oxy-acetyl]-glycyl-glycin-hydrazid, B., E., A., Benzal- u. Acetyl-deriv. 2 2453.

$C_6H_{13}ON_3$ [Methyl-*i*-propyl-keton]-semicarbazon, B., E, A. 1 947.

$C_6H_{13}O_2N$ β-Methyl-α-amino-*n*-valeriansäure (*i*-Leucin), Polypeptide aus —; Einw. von Chlor-acetylchlorid u. *d*-α-Brom-*i*-capronylchlorid auf *l*-— 1 907; Synth. von Polypeptiden aus — 2 2485.

d-γ-Methyl-α-amino-*n*-valeriansäure (*d*-Leucin), Überf. in *d*-α-Brom-*i*-capronsäure 2 2430.

l-γ-Methyl-α-amino-*n*-valeriansäure (*l*-Leucin), Einw. auf Metaphosphorsäure-äthylester 2 1860; Polypeptide aus —; Einw. von Chlor-acetylchlorid 2 2429; volumetr. N-Bestimm. in — 3 3173.

$C_6H_{13}O_9P$ Phosphorsäure-glykoseester, B., E, A. d. Ca-Salz., Spalt., Verh. geg. Hefe 2 2061; vgl. auch 2 1859.

$C_6H_{14}ON_2$ Methyl-[γ-metho-*n*-butyl]-nitrosamin, B., E., Spalt. 2 2043.

6 IV

$C_6H_{11}ON_2Cl$ Dimethyl-1.3-chlor-5-pyrazol-methylhydroxyd-2, B., E., A. von Salzen, Überf. in »Methyl-1-antipyrin« u. »Methyl-1-thio-antipyrin«, sowie in Trimethyl-1.2.3-anilo-2.5- u. -imino-2.5-[pyrazol-dihydrid-2.2] **2** 2108.

$C_6H_{11}O_3N_4Cl$ [Chlor-acetyl]-glycyl-glycin-hydrazid. — Hydrochlorid (?), B., E. **2** 2460.

$C_6H_{12}O_2N_3J$ [Jod-acetyl]-glycin-[äthyl-hydrazid](?), B., E., A., Überf. in Jodacetyl-glycin-benzalhydrazid **2** 2459, 2465.

$C_6H_{13}ONS$ Dimethylamino-[thion-ameisensäure]-*n*-propylester, B., E, A. **2** 1856

$C_6H_{14}O_4NP$ Phosphorsäure-[(γ-methyl-α-carboxy-*n*-butyl)-amid]. — Äthylester, B., E., A., Spalt. **2** 1860.

6 V

$C_6H_4O_2ClJS$ Jod-4-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], B. aus Methyl-[jod 4-phenyl]-sulfid, E., A., Einw. von Anilin **3** 3450.

$C_6H_4O_4NClS$ Nitro-2-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], Darst., Überf. in d. Anilid **3** 2700.

Nitro-3-benzol-[sulfonsäure-1-chlorid], Elektrolyt. Redukt. **3** 3037.

$C_6H_4O_5NClS$ Nitro-5-chlor-2-benzol-sulfonsäure-1, Einw. auf Bis-[amino-4-phenyl]-methan **1** 736.

$C_6H_6O_2N_2ClBr$ [Methyl-3-chlor-5-brom-4-pyrazolyl-1]-essigsäure, B, E., A. **2** 2119.

$C_6H_6O_3NCl_2As$ [Amino-4-dichlor-3.5-phenyl]-arsinsäure (*m*, *m'*-Dichlor-arsanilsäure), B., E., A. **1** 534.

$C_6H_6O_3NBr_2As$ [Amino-4-dibrom-3.5-phenyl]-arsinsäure (*m*, *m'*-Dibrom-arsanilsäure), B., E., A. **1** 534.

$C_6H_6O_3NJ_2As$ [Amino-4-dijod-3.5-phenyl]-arsinsäure (*m*, *m'*-Dijod-arsanilsäure), B., E., A. **1** 535.

$C_6H_7O_3NClAs$ [Amino 4-chlor-3-phenyl]-arsinsäure (*m*-Chlor-arsanilsäure), B., E., A., Kondensat. mit β-Naphthochinon-sulfonsäure; Diazotier. **1** 531.

$C_6H_7O_3NBrAs$ [Amino-4-brom-3 phenyl]-arsinsäure (*m*-Brom-arsanilsäure), B., E., A., Diazotier., Kondensat. mit β-Naphthochinon-sulfonsäure **1** 532.

$C_6H_7O_3NJAs$ [Amino-4-jod-3-phenyl]-arsinsäure (*m*-Jod-arsanilsäure), B., E., A. **1** 533.

C_7-Gruppe.

C_7H_8 Methyl-benzol (Toluol), Bromier. mit wäßrig. HBrO **1** 673; photochem. Verh. d. Benzophenons u. Acetons in — **2** 1537, 1541; Kondensat. mit Phenyl-brenztraubensäure **3** 2885.

C_7H_{10} *cyclo*-Heptadien-1.3, Darst., E., A. **1** 1182.

C_7H_{12} Dimethyl-2.4-pentadien-2.4, Mol.-Refrakt. u. -Dispers. **1** 815.

Methyl-3-hexadien-2.4, B., E., A., Mol.-Gew., Tetrabromid, Bis-hydrobromid **2** 1584.

Toluol-tetrahydrid, B. isom. — dch. katalyt. Dehydratat. d. *o*-Kresol-hexahydrids, E., A., Nitrosit u. Nitrosochlorid, Oxydat. **3** 3385; katalyt. Redukt. bei Ggw. von Cu, CuO u. Fe **3** 3390.

C_7H_{14} Heptanaphthen, B. von — [Methyl-*cyclo*-hexan] bei d. Druck-Erhitz. ein. Zylinderöls, E., A. 1 401.
Methyl-*cyclo*-hexan (Toluol-hexahydrid), Katalyt. Redukt. von Toluol-tetrahydrid zu —; E., A. 3 3390.

C_7H_{16} *n*-Heptan, B. bei d. Druck-Destillat. von künstl. Schmieröl, E., A. 1 395; B. bei d. Druck-Erhitz. ein. Zylinderöls, E., A. 1 402.

7 II

C_7H_5N [Phenyl-imino]-methylen (Carbonyl-[phenyl-imid], Phenyl-*i*-nitril, Carbylamin), B. aus Phenacyliden-methylendimercaptan (?) 2 1258; Auftret. d. »Geruchs-Umschlages« beim — 3 2740.

C_7H_6O Benzol-aldehyd (Benzaldehyd), B. aus Chinolin-Rot 1 129; Kohlenoxyd-Abspalt. aus — 1 775; Mol.-Refrakt. u. -Dispers. 1 817; B. aus d. stereoisom. α-Methyl-β-phenyl-glykolen 1 855; Kondensat. mit Guajacol u. Kreosol 1 949; Einw. von Diazoessigester auf — 1 1024; Kondensat. mit d. beid. stereoisom. β-Phenyl-glycerinsäuren 1 1032; B. aus Phenylbenzyl-sulfoxyd 2 1406; Kondensat.: mit Methyl-nonyl-keton 2 1861; mit Trimethoxy-2.4.5-acetophenon 2 1967; mit Dimethoxy 4.6-cumaranon 2 1970; mit [Aceto-2-methoxy-5-phenoxy]-essigsäure 2 2158; mit [Salicyliden-anilin]-hydrocyanid 2 2282; mit [*p*-Aceto-phenyl]-2- u. Phenyl-2-dihydro-*i*-indol, sowie *N*, *N'*-Di-*o*-tolyl-*o*-xylylendiamin 2 2305, 2811; B. bei d. elektrolyt. Oxydat. von Dibenzylsulfid 3 3426.
Storax-Benzaldehyd, Bild., Verh. bei d. Perkinschen Reakt. u. geg. Alkalien 1 957.

$C_7H_6O_2$ Oxy-2-benzaldehyd (Salicylaldehyd), Mol.-Refrakt. 1 100; Bemerkk. zur Isomerie d. Manchot-Furlongschen Anils aus — u. Amino-4-benzoesäureester 1 462; Erwider. 3 3359; zur Isomerie d. Anile aus — u. Amino-4-benzoesäureester; Bemerkk. zu d. Abhandll. von Manchot u. Furlong, B. 42, 3030, 4383 [1909] 1 598 Anm.; CO-Abspalt. aus — 1 774; Kondensat. mit Guajacol u. Kreosol 1 951; Kondensat. mit Trimethoxy-2.4.5-acetophenon 2 1967; B. aus Phenyl-3-*o*-oxyphenyl-2-cyan-4-[benzoxazin-1.3-dihydrid-3.4]; Kondensat. mit Hydrocyan-[salicyliden-anilin] u. d. betr. Carbonsäureamid; B. ein. bei 258° schmelz. Verb. aus —, Anilin u. KCN, E., A., Derivv. ders. 2278, 2282, 2285; Kondensat. mit Benzilsäure 3 3580.
Oxy-3-benzaldehyd, Verss. zur CO-Abspalt. aus — 1 775.
Oxy-4-benzaldehyd, Mol.-Refrakt.; Konstitut. u. Mol.-Extinkt. d. Salze 1 100; CO-Abspalt. aus — 1 775.
Methyl-2-benzochinon-1.4 (*p*-Toluchinon), Einw. von Glycinester 1 528; Bestimm. mit HJ + Thiosulfat 1 1173; Verh. geg. Triphenylmethylmagnesiumchlorid 2 1299, 1302; volumetr. Bestimm. mit $TiCl_3$ 3 3457.
Benzol-carbonsäure (Benzoesäure), B. aus Diphenyl-2.5-oxazol 1 136; B. aus α, δ-Diphenyl-α-hexen 1 176; Bromier. mit wäßrig. unterbromig. Säure 1 673; B. aus d. beid. α,β-Diphenyl-äthylenoxyden 1 886; Einw. auf Benzoesäure-anilid- u. *p*-nitroanilid-imidchlorid 1 889; B. aus Phenacyliden-methylendimercaptan (?) 2 1257; B. aus Benzol, C_2H_5Na u. CO_2 2 1938; Bestimm. von Diazoalkylen dch. Verester. von — 2 2324; Verh. d. — u. ihrer Salze beim Schmelz. 3 3125, 3132;

$C_7H_4O_7Br_2$ [Dibrom-maleinoyl]-malonsäure (Methylsäure-2-dibrom-4.5-hexen-4-on-3-disäure). — Diäthylester, B., E., A., K-Salz, Einw. von Semicarbazid u. $CH_3.MgJ$, Überf. in Dibrom-4.5-*cyclo*-penten-4-dion-1.3 u. γ,γ-Dimethyl-α,β-dibrom-maleid **2** 1272, 1275.

C_7H_5ON Benz-(*i*)-oxazol-2.1 (Anthranil, Anthroxan), XVI. Mitteil.: Beziehh. d. Anthroxansäure zum — **1** 122; XVIII. Mitteil: Bild.-Weisen d. Nitroso-2-benzaldehyds; Entsteh. von — bei d. Elektrolyse von Nitro-2-benzaldehyd, Auftret. von Nitroso-2-benzaldehyd bei d. Einw. von N_2O_3 u. $KMnO_4$ auf — **3** 3321, 3332; B. aus [Nitro-2-benzaldehyd]-diäthylacetal **2** 1916; Auffass. d. »*N*-Acyl-—« als Metoxazin-Derivv.: Einw. von Benzanilid-imidchlorid; Konstitut. **2** 2505; vgl. dageg. **3** 3365; Konstitut. d. Acetyl-—; Bemerkk. geg. E. Mohr **2** 2574 Anm.

i-Cyansäure-phenylester (Phenyl-*i*-cyanat), Einw. auf Amino-2-indol **2** 2551.

C_7H_5OCl Benzoesäurechlorid (Benzoylchlorid), Einw. auf α-Pyrrylmagnesiumjodid **1** 1018; anomal. Benzoylier.-Prodd. aus aromat. Aminosäuren u. — bei Ggw. von Pyridin **2** 2574; Umwandl. in Benzoesäureanhydrid bei d. Einw. auf Trioxy-2.4.6-piperidin-trisulfit **3** 2598; Einw. auf Cholin **3** 2740; Kondensat. mit Diphenyl **3** 2956.

$C_7H_5O_2N$ Benz-*i*-oxazolon-3, B. aus Nitro-2-benzamid, E., A., Acetyl- u. Benzoylderiv; Methylier., Einw. von salpetrig. Säure **2** 1907, 1910, Löslichk. in Säuren **3** 3333 Anm.

Nitroso-2-benzaldehyd, Bild.-Weisen; Entsteh. aus Hydroxylamino-2-benzaldehyd-phenylhydrazon (= »Anthranil-Phenylhydrazin« von Buhlmann u. Einhorn), Hydroxylamino-2-benzaldoxim, [Nitroso-hydroxylamino]-2-benzaldehyd u. Anthranil, E., A.; Nachweis mit Nitro-4-phenylhydrazin **3** 3321.

$C_7H_5O_2N_3$ Triazo-4-benzoesäure, Redukt. — Äthylester, B., E., A., Redukt. **3** 2763.

$C_7H_5O_2N_5$ [*p*-Nitro-phenyl]-1-tetrazol-1.2.3.4, B. aus *N,N'*-Diformylhydrazin u. Nitro-4-benzoldiazoniumchlorid **3** 2908.

$C_7H_5O_2Cl$ Chlor-2-benzoesäure, Kondensat. mit Thiosalicylsäure **1** 588; Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129.

Chlor-3-benzoesäure, Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129.

Chlor-4-benzoesäure, Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129.

$C_7H_5O_2Br$ Brom-2-benzoesäure, Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129.

Brom-3-benzoesäure, B. aus Benzoesäure u. wäßrig. HBrO **1** 673; Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129, 3132.

Brom-4-benzoesäure, Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129.

$C_7H_5O_2J$ Jod-2-benzoesäure, Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129.

Jod-3-benzoesäure, Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129.

Jod-4-benzoesäure, Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3129.

$C_7H_5O_3N$ Nitro-2-benzaldehyd, Kondensat. mit Acet- u. Formaldehyd **2** 1916; Einw. von KCN; Nicht-Existenz d. »Dinitro-2.2'-desoxybenzoins« von Popovici, B. ein. Verb. $C_{14}H_8O_6N_2$ **3** 2606; B. von Anthranil bei d. elektrolyt Redukt. d. —; Entsteh. bei d. Oxydat. von Anthranil mit $KMnO_4$; Nitro-4-phenylhydrazon **3** 3321, 3334; Kondensat. mit Indoxylsäure u. Thio-indoxylsäure **3** 3513.

C_8-Gruppe.

8 II

$C_8H_7O_3N$ [Amino-2-benzoyl]-ameisensäure (Isatinsäure), Einw. von Sulfopersäure 1 123; Kondensat. mit Indoxyl (Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik) 3 3490; vgl. 3 3512.

Benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-3-amid], Bildd., E., A, Methylester 3 3478.

$C_8H_7O_4N$ [Hydroxylamino-2-benzoyl]-ameisensäure, B. aus Isatinsäure; Umwandl. in Anthroxansäure, Nitroso-2- u. Azoxy-2.2'-benzoesäure 1 123.

Amino-6-[methylen-dioxy]-3.4-benzoesäure. — Methylester, B., E, A., Überf. in Hydrastsäure u. Brom-6-piperonylsäure 2 1337.

[Nitro-2 phenyl]-essigsäure, Darst., Chlorid, Amid, Nitril 2 2546.

Amino-ameisensäure-[(carboxy-2-phenyl)-ester] (Oxy-2-benzoesäure-carbamat). — Methylester, B., E., A., *N*-Diäthylderiv., Einw. von Formaldehyd (+ HCl) 1 323, 330.

Oxy-2-benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-3-amid] (Oxy-2-*i*-phthalsäure-amid), Bildd., E., A., Methylester 3 3483.

$C_8H_7O_5N$ Nitro-2-oxy-4-methoxy-3-benzaldehyd (*vic.* *o*-Nitro-vanillin), Darst., Methylier. 2 2139.

$C_8H_7O_6N$ Trioxy-2.4.6-benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-3-amid]. — Methylester, B., E, A. 2 1250.

$C_8H_7O_6N_5$ [Pyrazol-dihydrid-4.5]-tricarbonsäure-3.4.5-[oximino-essigsäure]-5-amid-3(4)-imid-5.5. — Äthylester-4(3), B, E., A. 1 1101, 1106.

$C_8H_7O_7N$ Amino-5-trioxy-2.4.6-benzol-dicarbonsäure-1.3 (Amino-phloroglucin-dicarbonsäure). — Diäthylester, Umwandl. in Hexaoxy-2.4.6.2'.4'.6'-diphenylamin-tetracarbonsäure-3.5.3'.5'-tetraäthylester u. Tetraoxy-2.4.5.6-benzol-dicarbonsäure-1.3-diäthylester 2 1239.

C_8H_7NS Methyl-[cyan-4-phenyl]-sulfid (Methylthio-4-benzonitril), B, E., A., Verseif. 3 3447.

$C_8H_7Cl_3S$ *p*-Tolyl-[trichlor-methyl]-sulfid, B, E., A., Einw. von Anilin 1 845.

$C_8H_8ON_2$ Methyl-2-oxido-2.3-[benzimidazol-dihydrid-2.3] (Methyl-2-oxbenzimidazol), B., E., A, Salze, Redukt. 3 3013, 3024.

$C_8H_8O_2N_2$ Essigsäure-[nitroso-4-anilid] (Nitroso-4-acetanilid), E., Bemerkk. zur Existenz. ein. zweit. Modifikat. (Cain) 2 1846.

Oxalaldehydsäure-(Glyoxylsäure-)phenylhydrazon, Einw. auf Phenyl- u. [Tribrom-2.4 6-phenyl]-azid 3 2902.

$C_8H_8O_2S$ [Phenyl-thio]-essigsäure (*S*-Phenyl-thioglykolsäure), Oxydat. zu Phenylsulfoxy-essigsäure dch. nitrose Gase; Überf. in Essigsäure-[phenylthio-methylester] 2 1402, 1405, 1412. — Äthylester, B., E., Na-Salz u Alkylier. dess, Einw. von H_2O_2, Verh. geg. $CaCl_2$ 2 1402, 1407.

Methylthio-2-benzoesäure (Thioanisol-carbonsäure-2, *S*-Methyl-thiosalicylsäure), B. aus *α*- u. *β* Thiosalicylsäure, E, A. 1 653; B aus Di-thiosalicylsäure-methylester 2 1879.

Methylthio-4-benzoesäure (Thioanisol-carbonsäure-4), B., E., A. 3 3448.

$C_8H_8O_3N_2$ [Methyl-nitrosamino]-3-benzoesäure, B., E., Salze, Einw. von alkoh. HCl; B., E., A. d. Äthylesters 1 206.

Nitroso-5-[methyl-amino]-2-benzoesäure, B. aus Dimethylamino-2-benzoesäure, E., Kondensat. mit Nitro-4 benzylcyanid, Verh. geg. Acetanhydrid u. Säurechloride 3 3538.

[Nitro-2-phenyl]-[essigsäure-amid], B., E., A., Überf. in d. Nitril 2 2547.

Essigsäure-[nitro-2-anilid] (o-Nitro-acetanilid), Redukt., Geschichtl., Überf. in Methyl-2-oxbenzimidazol u. -benzimidazol, Trenn. von d. p-Verb. 3 3013, 3024.

Essigsäure-[nitro-4-anilid] (p-Nitro-acetanilid), Verh. bei d. Redukt., Trenn. von d. o-Verb. 3 3024.

$C_8H_8O_3N_4$ Nitro-3-benzoesäure [(imino-amino methyl)-amid] ([Nitro-3-benzoyl]-guanidin), B., E., A. 3 3589.

$C_8H_8O_3S$ Phenylsulfoxy-essigsäure, II. Mitteil.: Thiophenol-Spalt., α-Wander. d. Essigsäure-Rest.; Einw. von Acetanhydrid auf — u. der. Ester: B. aus Phenylsulfo-essigsäure u. nitrosen Gasen 2 1401, 1405. — Äthylester, B., E., A., Zers.; Verbb. mit HCl u. $CaCl_2$, Einw. von Acetanhydrid 2 1401, 1410.

$C_8H_8O_4N_4$ N-Benzolazo-hydrazin N,N'-dicarbonsäure. — Diäthylester, B., E., Überf. in Phenyl-1-oxy-5-tetrazol 3 2910.

$C_8H_8O_5N_2$ Essigsäure-[nitro-3-dioxy-4.6-anilid], B., E., A., Verseif. 2 2583.

$C_8H_8O_5N_4$ [Pyrazol-dihydrid-4.5]-tricarbonsäure-3.4.5-essigsäure-5-amid-3(4)-imid-5.5 — Äthylester-4 (3), B. aus Diazosuccinamidsäure-äthylester, E., A., Mol.-Gew., Einw. von salpetrig. Säure, Verseif. 1 1100, 1104.

$C_8H_8O_6N_2$ Dinitro-3.4-methoxy-6-anisol, Erkenn. d. »Dinitro-veratrols« von Moureu als — 2 2138.

Dinitro-veratrol (von Moureu), Erkenn. als Dinitro-3.4-methoxy-6-anisol 2 2138.

$C_8H_8O_6N_4$ Äthyl-[trinitro-2.4.6-phenyl]-amin, E., opt. Verh. 2 1678, 1680.

Dimethyl-[trinitro-2.4.6-phenyl]-amin, E., Mol.-Gew., opt. Verh. 2 1678, 1680.

$C_8H_8O_8N_2$ [Pyrazol-dihydrid-4.5]-tricarbonsäure-3.4 5-essigsäure-5. — Tetramethylester, Ident. d. sog. *unsymm.* Azinbernsteinsäure-tetramethylesters mit —; B. aus Fumar- + Diazobernsteinsäureester bzw. aus [Pyrazol-dihydrid-4.5]-tricarbonsäure-3.4.5-essigsäure-5-amid-3 (4)-imid-5.5-äthylester-4 (3), sowie aus Diazoessigsäure-methylester + Aconitsäure-trimethylester: B. dch. Erhitz. von Diazobernsteinsäure-dimethylester, E., A., Überf. in Trimethylen-tricarbonsäure-*cis*-3-*trans*-1.2-essigsäure-*cis*-1-methylester 1 1099, 1107.

stereoisomer. [Pyrazol-dihydrid-4.5]-tricarbonsäure-3.4.5-essigsäure-5. — Tetramethylester, B. aus Diazoessigester + Aconitsäureester (Buchner, Witter), sowie aus erhitzt. Diazobernsteinsäure-dimethylester, E. 1 1100, 1108, 1110.

[Nitro-acetaldehyd]-phenylhydrazon, B. aus α-Nitro-propionsäure, E., A. 3 3249.

$C_8H_9O_2N_5$ Verb. $C_8H_9O_2N_5$ (»Homologe Rubazonsäure«), B., E. 3 2659.

$C_8H_9O_3N$ [*N*-Methyl-hydroxylamino]-2-benzoesäure, B. aus *N*-Methyl-benz-*i*-oxazolon, E. 2 1912.

Acrylsäure-α-pyridin, umhydroxyd, B., E., A. von Salzen; Überf. in d. Betain 3 2927, 2935.

$C_8H_9O_3N_3$ [Dioxy-2.3-benzaldehyd]-semicarbazon, B., E. 2 1814.

$C_8H_9O_3N_5$ *N*-Acetyl-*N'*-[nitro-4-benzolazo]-hydrazin, B., E., Umwandl. in Methyl-5-*p*-nitrophenyl-1-tetrazol 3 2912.

$C_8H_9O_4N$ Nitro-2-methoxy-4-anisol (Nitro-hydrochinon-dimethyläther), Verseif. 2 1214.

β-Amylen-β,γ,ε-tricarbonsäure-β,γ-imid (Zweibas. Hämatinsäure), Entsteh. von Hämopyrrol u. — aus Hämatin; Bemerkk. zur Mitteil. von Piloty, B. 42, 4695 [1909] 1 374.

$C_8H_9O_4N_3$ Methyl-[methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-amin, B., E. 2 1674; B. aus d. *N-p*-Toluolsulfonyl-Deriv., E., A. 3 2697.

Dimethyl-[dinitro-2.4-phenyl]-amin, Überf. in Dinitro-2.4-phenolkalium 2 1563; B., E., Mol.-Gew., opt. Verh. 2 1674, 1680.

[Oxy-methyl]-5-furfurol-semioxamazon, B., E., A. 2 2396.

Methyl-oxy-furfurol-semioxamazon (?), B. aus isomerisiert. [Oxymethyl]-5-furfurol, E., A. 2 2404; vgl. 2 2393.

$C_8H_9O_5N_3$ Allo-kaffein, Abbau d. Tetramethyl-harnsäure u. üb. d. —; Geschichtl., Erkenn. als Trimethyl-1.3.7-kaffolid; B. aus Tetramethylharnsäure(glykol), Dimethyl-1.3-kaffolid, Dimethyl-1.3-oxy-5-hydantoyl-5-harnstoff, *N*-Methyl-alloxan u. Apokaffein; [Darst. aus *N*,*N'*-Dimethylalloxan + *N*,*N'*-Dimethyl-harnstoff; Nichtbild. aus Trimethyl-1.3.7-harnsäure; E., A., krystallograph. Untersuch. (Johnsen); Einw. von NH_3 u. *prim.* Aminen 2 1600, 1604, 1615; B. aus Apo- u. *i*-Apokaffein 2 1620, 1626, 1630.

Methyl-1-äthyl-7-kaffolid (Äthyl-7-apotheobromin), B. aus Brom-8-theobromin bzw. Dimethyl-3.7-äthyl-1-harnsäure, Spalt. 2 1621.

Trimethyl-1.3.7-kaffolid, Erkenn. d. »Allokaffeins« als —; Bildd., E., A., krystallograph. Untersuch. (Johnsen), Umwandl. in Allokaffursäure, Einw. von NH_3 u. *prim.* Aminen 2 1600, 1604, 1615.

$C_8H_9N_3S$ Methyl-3-benzthiazolon-2-hydrazon, B., E., A., Farbenreakt. d. Benzal- u. Formaldehyd-Deriv. mit $FeCl_3$ 2 1524.

C_8H_9BrS Methyl-[methyl-4-brom-3-phenyl]-sulfid, B., E., A., Oxydat., Chlorier. 1 844.

$C_8H_9Br_3S$ Methyl-[methyl-4-brom-3-phenyl]-sulfid-*S*-dibromid, B., E., A., Überf. in d. Sulfoxyd u. Rückbild. aus letzter., Redukt. 1 843, 847.

$C_8H_{10}ON_2$ Dimethyl-[nitroso-4-phenyl]-amin, Kondensat. mit Thionaphthon u. dess. Methyl-5-Deriv. 2 1372; Addit. von HCl bei — 75°; B., E., A. d. Verb. $C_8H_{10}ON_2, H_2SO_4, 6\,HCl$ 2 1823.

Dimethyl-2.4-benzoldiazoniumhydroxyd (*m*-Xylol-diazoniumhydroxyd), B. aus Methyl-3-*m*-xylolazo-4-oxy-5-pyrazol, Kuppel. mit β-Naphthol 3 2661.

$C_8H_7ONBr_2$ Essigsäure-[dibrom-2.4-anilid] (Dibrom-2.4-acetanilid), Überf. d. Dibrom-5.7-isatins in —, E. 1 939.

C_8H_7ONS Methyl-3-benzthiazolon-2, B., E., A. 2 1524.

$C_8H_7ON_3S$ Methyl-3 nitrosimino-2-[benzthiazol-dihydrid-2.3], B., E., A., Überf. in Methyl-3-benzthiazolon-2 u. dess. Hydrazon 2 1528.
Phenyl-1-thiourazol, Verb. bei d. Alkylier., Konstitut. d. Salze; üb. d. »Addit.-Theorie«, Hrn. S. F. Acree, B. 41, 2199 [1908], zur Antwort 1 621.

$C_8H_7O_3N_2Br$ [Brom-2-phenyl]-*i*-nitro-[essigsäure-amid]. — K-Salz, B., E., A., Einw. von Brom 2 2242.

C_8H_8ONCl Essigsäure-[chlor-3-anilid] (Chlor-3-acetanilid), Chlorier. 3 2751.

C_8H_8ONBr Essigsäure-[brom-4-anilid] (Brom-4-acetanilid). B. aus Dibrom-4.4' u Tribrom-2.4.4'-sulfanilid, E., Verseif. 3 3306.

$C_8H_8OBr_2S$ Methyl-[methyl-4-dibrom-2.5-phenyl]-sulfoxyd, B., E., A. 1 848.

$C_8H_8O_2NBr$ [(Brom-2-phenyl)-amino]-essigsäure, B., E., A. 2 2241.

$C_8H_8O_3NBr$ [Amino-2-brom-5-phenyl]-oxy-essigsäure, B., E. 3 2897.

$C_8H_8O_3N_4S$ *p*-[Methyl-5-tetrazol-1.2.3.4-yl-1]-benzol-sulfonsäure, B., E., A. d. Ag-Salz. 3 2913.

C_8H_9ONS [Acetyl-amino]-4-phenylmercaptan, Isomerie d. farblos. u. d. gelb. — 1 651.

C_8H_9OBrS Methyl-[methyl-4-brom-3-phenyl]-sulfoxyd, B., E., A., Einw. von HBr 1 847.

$C_8H_9O_2N_4Cl$ Trimethyl-1.3.7-chlor-8-xanthin (Chlor-8-kaffein), B. von Apo- u. *i*-Apokaffein aus — 2 1624, 1629.

$C_8H_9O_2BrS$ Methyl-[methyl-4-brom-3-phenyl]-sulfon, B., E., A. 1 848.

$C_8H_9O_3NS$ [Indol-dihydrid]-sulfonsäure. — Na-Salz (Indol-Natriumbisulfit), Abscheid. von Indol als — (Hesse) 3 3527.

$C_8H_9O_3N_4Cl$ Trimethyl-1.3.7-chlor-5-$\Delta^{4/9}$-*i*-harnsäure, B., E., A., Überf. in Trimethyl-1.3.7-Alkyloxy-5-*i*-harnsäuren u. -Harnsäureglykol-4.5-dialkyläther, Verh. geg. NH_3 u. KJ, Überf. in Apo- u. *i*-Apokaffein, Redukt. zu Trimethyl-1.3.7-harnsäure 3 3555, 3559.

$C_8H_9O_3N_4Br$ Trimethyl-1.3.7-brom-5-$\Delta^{4/9}$-*i*-harnsäure, Vers. zur Darst. 3 3561.

$C_8H_9O_4NS$ [Acetyl-amino]-2-benzol-sulfonsäure-1, B. aus Sulfanilid + Acetanhydrid 3 3300.
[Acetyl-amino]-4-benzol-sulfonsäure-1, B. aus Sulfanilid + Acetanhydrid 3 3300.
Sulfoxylsäure-[(carboxy-2-anilino)-methylester]. — Verb. mit Anthranilsäure, B., E., A., Einw. von Nitrit, Hydroperoxyd u. Na-Thiosulfat 2 2347.

$C_8H_{10}ONBr_3$ Benzochinon-1.4-[dimethylimonium-perbromid]-4, B., E., A., Redukt., Spalt. 1 726.

C_9 - Gruppe.

i-Zimtsäure von Liebermann (F. 58.5°), Neue Umwandl. von Allo- u. *i*-Zimtsäure: B. d. *i*-Zimtsäure vom F. 42° beim Umkrystallisier. aus Ligroin **1** 411; vgl. auch **1** 509; spektrochem. Verh. u. opt. Ident. d. Allozimtsäure, — u. *i*-Zimtsäure vom F. 42° **1** 504; zur Isomerie d. Allozimtsäure, — u. *i*-Zimtsäure vom F. 42° vgl. auch **1** 540, 545, **2** 1818; elektr. Leitfähigk. (Bjerrum); Trimorpie d. Allo- u. *i*-Zimtsäuren **1** 571.

$C_9H_8O_3$ Oxy-2-zimtsäure (*o*-Cumarsäure), Überf. in Oxy-2-styrol u. Äthyl-2-phenol **2** 1698.

β-Phenyl-α-oxo-propionsäure (Phenyl-brenztraubensäure), B. aus d. beid. stereoisom. β-Phenyl-glycerinsäuren; Kondensat. mit Benzaldehyd: Verlauf d. B. aus Phenyl-glycidsäure: *O*-Acetylderiv. **1** 1032; Entcarbonylier. d. aus — u. aromat. Kohlenwasserstoff. entsteh. *tert.* Säuren; Darst., E., Kondensat. mit Toluol, Äthyl-benzol u. *o*-Xylol; Verh. geg. *m*-Xylol, Benzol, Cymol, Mesitylen u. Naphthalin, sowie geg. Phenole u. Phenoläther **3** 2883.

β-Phenyl-β-oxo-propionsäure (Benzoyl-essigsäure), Kondensat. d. Methyl- u. Äthylesters mit Alloxan **2** 2407; vgl. **3** 3399: B. d. Methylesters u. Methylamids aus Benzoyl-[brenztraubensäure-methylester]-α-methylimid **3** 3344. — Äthylester, Kondensat. mit Methyl-2-amino-5 triazol-1.2.4 **1** 380: B. bei d. Einw. von Benzaldehyd anf Diazoessigester (Curtius, Buchner), vgl. dazu **1** 1025 Anm. 3: Einw. von Phenylazid **2** 2222 Anm.; Einw. von Phenylhydrazin **3** 3399.

Aceto-4-benzoesäure (Acetophenon-*p*-carbonsäure), B. aus Curcumon, E., Ca-Salz, Benzalverb. **3** 3466.

β-Phenyl-äthylenoxyd-α-carbonsäure (Phenyl-glycidsäure), Verlauf d. Umwandl. in Phenyl-brenztraubensäure **1** 1032 Anm. 3; Ident. d. β-Lactons d. β-Phenyl-glycerinsäure« mit —; B. aus β-Phenyl-α-chlor- u. -α-brom-β-milchsäure, sowie aus — -äthylester: Darst., E., A., Salze **1** 1035.

β-Phenyl-glycerinsäure-β-lacton (von Erdmann), Erkenn. als Phenyl-glycidsäure **1** 1036.

$C_9H_8O_4$ [Acetyl-oxy]-2-benzoesäure (Acetyl-salicylsäure), Einw. von Chlor-ameisensäureestern u. Benzoylchlorid; Anhydrid **3** 2990.

$C_9H_8O_5$ Methoxy-2-benzol-dicarbonsäure-1.3. — Dimethylester, B., E., A., Verseif., Konstitut. **3** 3487.

Methyl-5-oxy-4-benzol-dicarbonsäure-1.3 (Oxy-uvitinsäure), B. aus d. Methyläther-cochenillesäure, E., A. **2** 1398.

$C_9H_8N_2$ *o*-Xylylen-[cyan-imid] (Cyan-2-[*i*-indol-dihydrid-1.3]), B. aus *N*-Alkyl-[*i*-indol-dihydriden-1.3] u. Bromcyan, E., A., Verseif. **2** 1358.

C_9H_9Cl α-Phenyl-γ-chlor-α-propen (Cinnamylchlorid), Kohlenwasserstoffe aus —; Einw. von Magnesium, Verh. d. Prod. geg. Ketone u. Wasser; Darst., E., A. **1** 172.

C_9H_9Br α-Phenyl-γ-brom-α-propen (Cinnamylbromid), B., E., A. **1** 173.

C_9H_9N Methyl-1-indol, B. bei d. Methylier. von Indol-Natrium **3** 3523.

Methyl-2-indol, B. bei d. Methylier. von Indol-Natrium **3** 3523. — Hyperchlorat, B., E., A. **1** 1082.

Methyl-[oxy-2-methoxy-4-phenyl]-keton (Päonol), Äthylier. u. Methylier. 2 1884; Kondensat. mit Vanillin 2 2163; Nitro-phenylhydrazone d. — u. Brom-—; Alkali-Unlöslichk. d. *m*- u. *o*-Verbb. 3 3227.

Methyl-[oxy-2-methoxy-5-phenyl]-keton (Chinacetophenon-methyläther-5), Einw. von Brom-essigsäureester 2 2155; Kondensat. mit Vanillin 2 2164.

d-β-Phenyl-β-oxy-propionsäure, B., E., A., Äthylester 2 2029.

l-β-Phenyl-β-oxy-propionsäure, B., E., A., Äthylester 2 2028.

d.l-β-Phenyl-β-oxy-propionsäure (β-Phenyl-hydracrylsäure), B. aus d. Anhydro-α-hydroxymercuri-Deriv., E., A. 1 576.

$C_9H_{10}O_4$ Dimethoxy-2.4-benzoesäure (Dimethyläther-β-resorcylsäure), Darst. aus β-Resorcylsäure u. der. Methyläther-4; Überf. in d. Chlorid u. Kuppel. mit Phenoläthern 2 1888.

Dimethoxy-3.4-benzoesäure, B. aus *O,O'*-Dimethyl-kaffeesäure 2 2166.

β-Phenyl-α,β-dioxy-propionsäure (β-Phenyl glycerinsäure) vom F. 121°, Erkenn. d. »Benzal-bis-benzoylessigsäure« von Curtius u. Buchner als *O,O'*-Benzalderiv. d. —; Verss. zur Synth. ders., B. aus d. Benzalderiv., E., A. 1 1025, 1030; Kondensat. mit Benzaldehyd, Umwandl. in Phenyl-brenztraubensäure u. der. *O*-Acetylderiv., sowie in β,γ-Diphenyl-α-oxo-butyrolacton 1 1032 Anm.

β-Phenyl-α,β-dioxy-propionsäure (β-Phenyl-glycerinsäure) vom F. 141°, B. aus d. *O,O'*-Benzalderiv., E., A. 1 1027, 1031; Kondensat. mit Benzaldehyd; Umwandl. in Phenyl-brenztraubensäure u. der. *O*-Acetylderiv., sowie in β,γ-Diphenyl-α-oxo-butyrolacton; Diacetylderiv. 1 1032.

$C_9H_{10}N_4$ Methyl-5-*p*-tolyl-1-tetrazol-1.2.3.4, B., E., A. 3 2909.

$C_9H_{10}Br_2$ [α,β-Dibrom-*n*-propyl]-benzol, Darst. d. beid. stereoisomer. α-Methyl-β-phenyl-glykole aus —; Rückbild. aus letzter. 1 851.

$C_9H_{10}S$ Thiochroman, B., E., A., Verh. geg. Methyljodid, Addit. von Dimethylsulfat, Oxydat. zum Sulfon 3 3225.

$C_9H_{11}N$ *o*-Xylylen-[methyl-imid] (Methyl-2-[*i*-indol-dihydrid-1.3]), B., Verh. geg. Bromcyan 2 1359; B. bei d. Einw. von Methylamin auf *o*-Xylylen-piperidiniumbromid 2 2315.

Chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4, B. bei d. Redukt. von Chinolin mit Ca + Alkohol 2 1701; Einw. auf *o*-Xylylendibromid 2 2308, 2316; Darst. von γ-Chlorpropyl-benzol aus — 3 2841.

$C_9H_{11}Cl$ α-Phenyl-γ-chlor-propan ([γ-Chlor-*n*-propyl]-benzol), Darst. aus Chinolin-tetrahydrid-1.2.3.4; B. aus diazotiert. [γ-Chlor-propyl]-2-anilin u. Hydrozimtalkohol; E., A., Umsetz. mit NaJ u. Na-Phenolat 3 2841; Einw. von Aminen 3 3215.

$C_9H_{11}Br$ α-Phenyl-γ-brom-propan ([γ-Brom-*n*-propyl]-benzol), B., E., A., Verh. geg. Magnesium 1 178; Darst. von γ-Phenyl-buttersäure aus d. Mg-Verb. d. — 2 1233; B. aus Hydrozimtalkohol; Darst. aus γ-Chlor- bzw. γ-Phenoxy-propyl-benzol, E., A 3 2842; Einw. von Aminen u. Rückbild. aus d. *quart.* Bromiden [$C_6H_5.C_3H_6.N(Alk)_3.Br$ 3 3215.

$C_9H_{11}J$ α-Phenyl-γ-jod-propan ([γ-Jod-*n*-propyl]-benzol), B., E., A., Einw. von K-Cyanid 3 2842.

$C_9H_7O_3N$ Acetyl-1-[benz-*i*-oxazolon-3], B. aus Nitro-2-benzamid, E., A., Redukt. zu *N*-Acetyl-anthranilsäure, Verseif. **2** 1910.
Oxy-3-indol-carbonsäure-2 (Indoxylsäure), Kondensat. mit Nitro-2- u. Amino 2-benzaldehyd **3** 3513.

$C_9H_7O_3Br$ [Brom-4-benzoyl]-essigsäure. — Äthylester, B., E., Überf. in *p*-Bromphenyl-oximino-oxazolon **1** 68.

$C_9H_7O_4N$ α [Methylendioxy-3.4-phenyl]-β-nitro-äthylen (ω-Nitro-*m*,*p*-methylendioxy-styrol), Darst., Überf. in d. Oxim d. Homopiperonylaldehyds **3** 3413.
Anhydro-[maleinsäure-pyridiniumhydroxyd] (Maleinsäure-pyridiniumbetain), B., E., A., Aufspalt. mit HCl, Überf. in Acrylsäure-α-pyridiniumbromid **3** 2927, 2932.
Nitro-2-zimtsäure, Einfl. auf d. Krystallisat. d. Storax-Zimtsäure **1** 461; vgl. dazu **1** 955, 1076; Redukt mit Zinkstaub u. Essigsäure **2** 1918.

$C_9H_7O_6N$ [(Nitro-4-benzoyl)-oxy]-essigsäure. — Äthylester, B., E., A., Redukt. **3** 3000.

$C_9H_7O_7N_3$ [Nitro-4-benzolazo]-oxy-malonsäure (von Schmachtenberg), B. aus Methyl-3-benzolazo-4-oxy-5-pyrazol, Erkenn. als Dinitro-2.4-phenol **3** 2658.

$C_9H_7N_2Cl$ Phenyl-3-chlor-5-pyrazol, Säurederivv.-1 d. Methyl-3-chlor-5-pyrazols u. — ; Einw. von Chlor-essigsäureester **2** 2116, 2120.

$C_9H_8ON_2$ [(Formyl-amino)-2-phenyl]-essigsäurenitril, B., E., A., Überf. in Amino-2-indol **2** 2549.
Indol-[aldehyd-3-oxim], B., E., Überf. in Acetyl-1-cyan-3-indol **2** 2545, 2549.

$C_9H_8OS_2$ Phenyl-[β,β-dimercapto-vinyl]-keton (Phenacylidenmethylendimercaptan)(?), B., E., A., Molgew., Äther, Dibenzoylderiv.; Spalt. dch. Alkalien, NH_3, Anilin; Oxydat. mit H_2O_2 u. NH_4-Persulfat; Einw. von Brom u. Jod **2** 1252, 1255.

$C_9H_8O_2N_2$ Methyl-1-dioxo-2.4-[chinazolin-tetrahydrid-1.2.3.4], Einw. von Hydrazin **2** 1234.
Amino-2-*i*-indol-carbonsäure-1 (?). — Äthylester, B., E., A. **2** 2552.
[Indolyl-2-amino]-ameisensäure. — Äthylester (α-Indol-urethan), Darst., Einw. von Chlor-ameisensäureester **2** 2546, 2552.

$C_9H_8O_2N_4$ Benzolazo-4-dioxo-3.5-[pyrazol-tetrahydrid], B., E., A. **1** 235, 239.

$C_9H_8O_2Cl_2$ β-Phenyl-α,β-dichlor-propionsäure (Zimtsäure-dichlorid), Einw. von Pyridin **3** 3043.

$C_9H_8O_2Br_2$ β-Phenyl-α,β-dibrom-propionsäure (Zimtsäure-dibromid), B. von Zimtsäure aus — u. NaJ in Aceton **2** 1530; Einw. von Pyridin **3** 3043.

$C_9H_8O_3N_2$ Phenyl-5-[furodiazol-1.2.3-dihydrid-4.5]-carbonsäure-4. — Äthylester, B. bei d. Kondensat. von Diazoessigester mit Benzaldehyd, Spalt. unt. B. d. beid. stereoisom. β-Phenyl *O*,*O'*-benzal-glycerinsäure-äthylester **1** 1027.

$C_9H_8O_3S$ [Acetyl-mercapto]-2-benzoesäure (*S* Acetyl-thiosalicylsäure), B., E., A., Verseif. **1** 654.

9 IV

C_{10}-Gruppe.

— 10 II —

Phenyl-[α-amino-*n*-propyl]-keton (α-Amino butyrophenon), B., E., A. von Salzen, Kondensat. zum Diäthyl-2.5-diphenyl-3.6-[pyrazin-dihydrid-2.5] u. Rückbild. aus letzter.; Einw. von K-Rhodanid **3** 2798.

$C_{10}H_{13}ON_3$ [Methyl-benzyl-keton]-semicarbazon, B., E. **1** 854.

$C_{10}H_{13}O_2N$ α-[Methylendioxy-3.4-phenyl]-β-amino-propan (α-Metho-β-[methylendioxy-3.4-phenyl]-äthylamin), B., E., A. d. Hydrochlorids **1** 194.

Phenyl-[(acetyl-amino)-methyl]-carbinol, B., E., A., Überf. in Methyl-1-*i*-chinolin **2** 2389.

Methyl-[methoxy-4-benzyl]-[keton-oxim] ([Methoxy-4-phenyl]-acetoxim), Darst., Redukt. **1** 191.

$C_{10}H_{13}O_2N_3$ [α-Oximino-äthyl]-[oxy-methyl]-[keton-phenylhydrazon] (α-Oxy-diacetyl-β-phenylhydrazon-γ-oxim), B., E., A., Acetylderiv. **2** 1961.

α-Aceto-benzylalkohol-(α-Benzoyl-äthylalkohol-?)semicarbazon, B., E. **1** 855.

Methyl-[methoxy-4-phenyl]-[keton-semicarbazon], B., E., A. **2** 1865.

$C_{10}H_{13}O_2Br$ [α-Oxy-β-brom-*n*-propyl]-4-anisol (Anethol-bromhydrin), B., Überf. in Anethol-oxyd **1** 191.

$C_{10}H_{13}O_3N$ [Dimethoxy-3.4-phenyl]-[acetaldehyd-oxim] (Homoveratrumaldehyd-oxim), B., E., A., Redukt. **1** 196.

$C_{10}H_{13}O_4N_3$ *n*-Propyl-[methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-amin, B., E. **2** 1674.

Diäthyl-[dinitro-3.4-phenyl]-amin, B., E. zweier chromoisomer. —, Mol.-Gew., opt. Verh. **2** 1674, 1680.

$C_{10}H_{13}O_4N_5$ Adenosin, Isolier. bei d. Spalt. d. Hefe-Nucleinsäure; Überf. in Inosin **3** 3154, 3161; B. aus Tritico-Nucleinsäure, E., A. **3** 3166.

$C_{10}H_{13}O_5N_5$ Guanosin, Überf. in Xanthosin **3** 3163; B. aus Tritico-Nucleinsäure, E., A. **3** 3166.

$C_{10}H_{13}O_6N_3$ Dimethyl-1.3-[acetyl-oxy]-5-hydantoin-[carbonsäure-5-acetylamid], B., E., A. **2** 1597.

$C_{10}H_{14}ON_2$ *N*-Methyl-*N*-[β-phenyl-äthyl]-harnstoff, B. aus Methyl-β-phenyläthyl-cyanamid, E., Verseif. **3** 3212.

$C_{10}H_{14}O_4N_4$ Trimethyl-1.3.7-äthoxy-5-$\Delta^{4/9}$-*i*-harnsäure, B. aus u. Überf. in Trimethyl-1.3.7-[harnsäureglykol-4.5-diäthyläther], E., A., Redukt. zu Trimethyl-1.3.7-harnsäure, B. aus Trimethyl-1.3.7-chlor-5-*i*-harnsäure **3** 3557.

$C_{10}H_{15}ON$ [β-Dimethylamino-äthyl]-4-phenol (Hordenin), Synth. d. — u. üb. α-*p*-Oxyphenyl-äthylamin; Geschichtl., physiolog. Wirk.; B. d. Methyläthers aus β-*p*-Methoxyphenyl äthylamin u. Verseif. dess.; E., Jodmethylat **1** 306.

[β-Amino-*n*-propyl]-4-anisol (α-Metho-β-[methoxy-4-phenyl]-äthylamin), B., E., A. d. Hydrochlorids; Verseif. **1** 192; Methylier. **3** 3416.

d-α-Carvoxim, B. aus *l*-Limonen-nitrosochlorid, E. **1** 519; B. bei d. Einw. von Semicarbazid od. Magnesium auf Bis-[limonen-nitrosochlorid], E., A. **3** 3472.

10 IV

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8ON_2$ Acetyl-1-cyan-3-indol (*N*-Acetyl-indol-β-carbonsäure-nitril), B. aus Cyan-3-indol u. Acetyl-indol-aldoxim-3, E., A., Verseif. **2** 2549.

$C_{11}H_8O_9S_3$ [Thio-1-pyron-4]-dicarbonsäure-3.5-bis-thioglykolsäure-2.6. — Diäthylester-3¹.5¹, B., E. d. Na-Salz., Überf. in Dioxy-3.4-[thio-8-pyron-7-dithiophen] **2** 1262.

$C_{11}H_9ON$ Pyrryl-2-phenyl-keton (α-Benzoyl-pyrrol), Darst., E., A., Oxydat. **1** 1018.

$C_{11}H_9OCl$ Naphthalin-[carbonsäure-2-chlorid] (β-Naphthoesäurechlorid), Einw. von β-$C_{10}H_7$.MgBr **3** 2836.

$C_{11}H_9O_2N$ Methyl-5-chinolin-carbonsäure-8, B., E., A., Salze, CO_2-Abspalt. **3** 3028.

$C_{11}H_9O_4N$ α-[Benzoyl-amino]-äthan-α,β-[dicarbonsäure-anhydrid] (*N*-Benzoyl-asparaginsäure-anhydrid), B., E., A., Einw. von Methylalkohol u. NH_3 **1** 665.

$C_{11}H_{10}ON_2$ β-Benzoyl-α-[methyl-imino]-propionsäurenitril (Benzoyl-brenztraubensäurenitril-α-methylimid), B., E., A., Verseif. **3** 3336, 3340; Überf. in Phenyl-2-dioxo-4.5-[pyrrol-dihydrid-4.5] bzw. dess. Methylimid-4 **4** 3345. 3351.

Phenyl-2-dioxo-4.5-[pyrrol-dihydrid-4.5]-[methyl-imid-4], B., E., A. d. Hydrochlorid-Dihydrats u. -Monohydrats; Pikrat, Überf. in eine Pseudobase $C_{11}H_{12}O_2N_2$ **3** 3345, 3351.

Furan-[aldehyd-2-phenylhydrazon], Isolier. von Furfurol als —, E. **2** 2402.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ β-Cyan-α-[phenyl-imino]-*n*-buttersäure ([α-Anil-oxalyl]-propionitril). — Äthylester, B., E., A. **2** 1832.

Methyl-3-phenyl-1-pyrazol-carbonsäure-4, B. aus d. Dicarbonsäure-4.5, E. **1** 1068, 1075.

$C_{11}H_{10}O_2N_4$ Methyl-3-[(*m*,*p*-methylendioxy-benzyliden)-amino]-5-triazol-1.2.4, B., E., A. **2** 1317.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ [*p*-Methoxy-phenyl]-3-[methyl-oximino]-4-[oxazol-1.2-on-5], B., E., A., Überf. in *p*-Anisyl-furazan-carbonsäure **1** 76.

$C_{11}H_{11}O_2N$ δ-Phenyl-α,γ-butadien-α-hydroxamsäure (β-Cinnamenyl-acrylhydroxamsäure), B., E, A. **3** 2669.

$C_{11}H_{11}O_2N_3$ Methyl-3-*p*-toluolazo-4-[oxy-5-*i*-oxazol](*i*-oxazolon-5), Einw. von HNO_3 **3** 2662.

β-Cyan-α-oxo-*n*-buttersäure-(α-Oxalyl-propionitril-)phenylhydrazon. — Äthylester, B., E., A., Umlager. zum Methyl-4-phenyl-1-amino-5-pyrazol-carbonsäureester-3 **2** 1833.

Methyl-4-phenyl-1-amino-5-pyrazol-carbonsäure-3. — Äthylester, B, E, A. **2** 1833.

$C_{11}H_{11}O_2N_5$ *N*-Diazoacetyl-glycin-[benzal-hydrazid], B., E., A. **1** 863, 870.

[Oxy-5-triazol-1.2.3-yl-1]-essigsäure-[benzal-hydrazid], B., E., A. **1** 864, 879; Einw. von *p*-Toluol-diazoniumsulfat **2** 2457.

$C_{11}H_{11}O_3N$ [Acetyl-amino]-2-zimtsäure, B, E., A, Methylester, Überf. in Carbostyril, Verseif., Einw. von Acetanhydrid **2** 1919.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{14}O_6$ [Acetyl-2-dimethoxy-5.6-phenoxy]-essigsäure, B., E., A., Überf. in Methyl-3-dimethoxy-6.7-cumaron 2 2157.
$C_{12}H_{14}N_2$ Dimethyl-3.7-[pyrrindol-dihydrid-4.8], B., E, A. 1 493.
$C_{12}H_{15}N$ Carbazol-hexahydrid-1.2.3.4.10.11, Aufspalt. d. Benzoyl-9-Verb. dch. PCl_5 3 2880.
$C_{12}H_{15}N_3$ Dimethyl-1.3-[methyl-phenyl-amino]-5-pyrazol, B., E., A., Jodmethylat, Nitrosoderiv. 2 2114.
Trimethyl-1.2.3-[phenyl-imino]-2 5-[pyrazol-dihydrid-2.2] (»Methyl-1-anilo-pyrin«), B, E., A., Salze, Halogenalkylate, Überf. in Dimethyl-1.3-[methyl-phenyl-amino]-5- u. -[phenyl-amino]-5-pyrazol 2 2112.
$C_{12}H_{16}O_2$ Curcumasäure, B., E., A, Ca-Salz, mögl. Ident. d. »Turmerinsäure« von Jackson u. Menke mit —, Oxydat., Konstitut. 3 3467.
$C_{12}H_{16}O_3$ Oxy-curcumasäure (?), B. aus Curcumon, E., A, Oxydat. 3 3468.
$C_{12}H_{16}N_2$ Cyan-[äthyl-γ-phenylpropyl-amid], B., E., A., Verseif. 3 3218.
$C_{12}H_{17}N$ *o*-Xylylen-[*tert.*-butylimid] (*tert.* Butyl-2-[*i*-indol-dihydrid-1.3]), B., E, A., Jodmethylat 2 2304, 2310.
Benzyl-1-piperidin, B. bei d. Einw. von NH_3 auf *N*-Dibenzyl-piperidiniumhydroxyd 2 2309, 2318.
Methyl-2-phenyl-6-piperidin, Überf. in stereoisom. Verbb. dch. Anlager. von *o*-Xylylendibromid; Einw. von *n*-Propyljodid 2 2122.
$C_{12}H_{18}O$ Eksantalal, B, E., A., Oxydat., Uberf. in *enol*-—-acetat 2 1723; Geschichtl., B., Abbau, Konstitut. 2 1894, 1898.
$C_{12}H_{18}O_2$ Bis-[äthoxy-methyl]-1.2-benzol (Xylylenglykol-1.2-diäthyläther), B., E. 2 1837.
Bis-[äthoxy-methyl]-1.4-benzol (Xylylenglykol-1.4-diäthyläther), B., E., A., Einw. von HCl 2 1837.
α-Phenyl-α,α-diäthoxy-äthan (Acetophenon-acetal), Kondensat. mit Anilin (Claisen) 2 2477.
Eksantalsäure, B. aus Santalol, Anlager. von HCl u. Redukt. 2 1722; Geschichtl., B., Konstitut. 2 1894, 1898.
$C_{12}H_{18}O_4$ Verb. $C_{12}H_{18}O_4$, B. aus Resorcin u. Aceton, E., A., Schmelzdiagramm, Überf. in ein Kondensat.-Prod. $C_{12}H_{14}O_2$ 3 2814.
$C_{12}H_{19}N$ *n*-Propyl-[γ-phenyl-*n*-propyl]-amin, B., E., A., Salze 3 3219.
Diäthyl-[β-phenyl-äthyl]-amin, B., E., A., Salze, Einw. von Bromcyan 3 3214.
$C_{12}H_{20}O$ Dimethyl-[(dimethyl-3.5-*cyclo*-hexen-2-yliden-1)-methyl]-carbinol, B., E., Dehydratat. 3 3099, 3103.
Eksantalol, Konstitut. 2 1898.
$C_{12}H_{20}O_2$ Eksantalsäure-dihydrid, B., E., A., Redukt. d. Methylesters 2 1722.
Pulegenalkohol-acetat, B., E., A. 2 1228.
$C_{12}H_{20}O_6$ Methyl-[α-metho-α,β-bis-acetyloxy-*n*-propyl]-carbinol-acetat (*symm.* [Trimethyl-glycerin]-triacetat, Methyl-3-pentantriol-2.3.4-triacetat), B., E, A. 2 1580.

$C_{12}H_9ON$ Benzochinon-1.4-[phenyl-imid]-1, Einw. von *N,N*-Diphenylhydrazin **3** 3262, 3269.

$C_{12}H_9O_2N$ Anilino-2-benzochinon-1.4, B., E., A., Mol.-Gew., Einw. von Anilin, Redukt., Oxydat. **2** 2591.

$C_{12}H_9O_2Cl$ Verb. von Benzochinon-1.4 u. Chlor-4-phenol, Konstitut. **3** 3605.

$C_{12}H_9O_4N_3$ Phenyl-[dinitro-2.4-phenyl]-amin, Salzbild. dch. Addit. von Alkoholaten; Verh. d. Alkylderivv. geg. alkoh. Kali **2** 1562; B. chromoisom. *N*-Alkylderivv. d. — **2** 1675.

$C_{12}H_9O_5N$ *α*-[*ω*-Carboxy-*p*-tolyl]-[oxalessigsäure-imid] (bzw. [-*β*-oxy-maleinsäure-imid]), B., E., A. **2** 1840.

Verb. $C_{12}H_9O_5N$, B. aus Amino-phloroglucin, E., A. **2** 1248.

$C_{12}H_9NS$ Diphenothiazin (Thio-diphenylamin), Salzbild. d. — u. sein. Derivv. **1** 200; Konstitut. d. —-Derivv. aus Amino-2-thiophenol u. Pikrylchlorid (Kehrmann); Darst., E., A. ander. —-Derivv. **1** 927.

$C_{12}H_{10}ON_2$ Phenyl-[nitroso-4-phenyl]-amin, Einw. auf Indoxyl u. Thionaphthon **2** 1874.

Benzolazo-4-phenol (Oxy-4-azobenzol), Mol. Refrakt. d. — u. sein. Derivv.; Konstitut. **1** 101; gelbe u. rote Formen von Salzen u. Hydraten d. — u. sein. Derivv.; Darst, E, A, spektrochem. Verhalt., Konstitut. **1** 106, 113.

Oxy-4-benzochinon-1.2-imid-2-[phenyl-imid-1], B., E. d. Hydrochlorids **3** 3271.

$C_{12}H_{10}ON_4$ Methyl-2-phenyl-5-oxy-7-[triazo-1.3-pyrimidin-4.8], B., E., A., Salze **1** 380.

$C_{12}H_{10}OS$ Diphenylsulfoxyd, B. bei d. Einw. von Hydroperoxyd auf Diphenylsulfid **1** 290; B. aus $SOCl_2$ bzw. $SO(OC_2H_5)_2$ u. $C_6H_5.MgBr$, E., A. **1** 1135; Haftfestigk. d. Sauerstoffs **2** 1404; B. bei d. elektrochem. Oxydat. von Diphenylsulfid **3** 3425.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ Phenyl-[nitro-4-phenyl]-amin, Verh. geg. Alkoholate **2** 1562.

syn-(*α*-)Azophenol (Dioxy-4.4'-azobenzol), B., E., Salzbild., Absorpt.-Spektrum, Konfigurat. **2** 2512.

anti-(*β*-)Azophenol (Dioxy-4.4'-azobenzol), B., E., Salzbild., Absorpt.-Spektrum, Konfigurat. **2** 2512.

[Methyl-3-(oxy-methyl)-5-phenyl-1-pyrazol-carbonsäure-4]-lacton, B., E., A., Aufspalt. **1** 1066.

$C_{12}H_{10}O_2S$ Diphenylsulfon, B. bei d. Einw. von Hydroperoxyd + Eisessig (Acetopersäure ?) auf Diphenylsulfid **1** 290; B. bei d. elektrolyt. Oxydat. d. Diphenylsulfids **3** 3425.

$C_{12}H_{10}O_4N_2$ Phenacyl-5-barbitursäure, B., E., A., Verh. von *α*-Carboxalkylderivv. **2** 2407.

Methyl-3-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-3.4, B. aus Methyl-3-oxymethyl-5-phenyl-1-pyrazol carbonsäure-4, E. **1** 1067.

Methyl-3-phenyl-1-pyrazol-dicarbonsäure-4.5, B. aus d. Methyl-3-phenyl-1-acetonyl-5-pyrazol-carbonsäure 4, E., A., CO_2-Abspalt. **1** 1074.

$C_{12}H_{10}O_4S_3$ Bis-benzochinon-1.4-*oxonium*-hydrotrisulfid, B., E., A., Dissoziat., Konstitut. **3** 3600.

$C_{12}H_{17}ON$ Methyl-allyl-o-xylylen-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 2 1357.
Benzoesäure-[n-amyl-amid], B. aus d. ε-Jodderiv., E., A., Verseif., Überf. in n-Amylhaloide 3 3596.

$C_{12}H_{17}O_4N_3$ Di-n-propyl-[dinitro-2.4-phenyl]-amin, B., E. 2 1675.

$C_{12}H_{19}ON$ ζ-Phenoxy-n-hexylamin, Einw. von HBr, Überf. in Hexamethylen-imin 3 2855.
Methyl-n-propyl-o-xylylen-ammoniumhydroxyd. — Jodid (n-Propyl-2-[i-indol-dihydrid-1.3]-jodmethylat), B., E., A. 2 2318.
Methyl-[dimethyl-3.4-diäthyl-2.5-pyrryl-1]-keton, B., E., A. 1 498.

$C_{12}H_{19}ON_3$ Noreksantalal-semicarbazon, B., E., A. 2 1891.

$C_{12}H_{19}O_2Cl$ Chlor-[eksantalsäure-dihydrid]. — Methylester, B., Redukt. 2 1722.
β-Phenyl-propionsäure-α-[trimethyl-ammoniumhydroxyd]. — Chlorid, B., E., A. d. Au-Salz. — Äthylester-Chlorid, B., E., A. d. Pt-Salz. 3 2663.

$C_{12}H_{19}O_3N$ Trimethyl-[β-benzoyloxy-äthyl]-ammoniumhydroxyd. — Chlorid (Benzoyl-cholinchlorid), B., E. d. Pt-Salz. 3 2740

$C_{12}H_{20}O_5N_4$ Trimethyl-1.3.7-[harnsäureglykol-4.5-diäthyläther], Überf. in Apokaffein 2 1619, 1623; B., Verh. geg. Eisessig, Überf. in u. Rückbild. aus Trimethyl-1.3.7-äthoxy-5-i harnsäure; B. aus Trimethyl-1.3.7-chlor-5-i-harnsäure 3 3553.

$C_{12}H_{21}ON$ Trimethyl-[γ-phenyl-n-propyl]-ammoniumhydroxyd. — Bromid, B., E., A., Überf. in d. Pt-Salz d. Chlorids 3 3216, 3218.

$C_{12}H_{21}O_2N$ Trimethyl-[α-metho-β-(oxy-4-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E. 3 3416.
Trimethyl-[α-phenyl-β-oxy-n-propyl]-ammoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen, Spalt. 2 1728; B. von α-Methyl-β-phenyl-äthylenoxyd u. -glykol aus — 3 2623.
Trimethyl-[α-(methoxy-4-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 1 312.
Trimethyl-[β-(methoxy-4-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid (Methyl-hordenin-Jodmethylat), B., E., A., Verseif. 1 308, 311.

$C_{12}H_{21}O_3N$ Trimethyl-[α-metho-β-(dioxy-3.4-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E. 3 3417.
Methyl-2-[β-acetyloxy-äthyl]-6-acetyl-1-piperidin, B., E., A., Verseif. 2 2058.

$C_{12}H_{21}O_{15}Fe_3$ Hexaacetato-triferrihydroxyd, Einw. von Piperidin auf d. Acetat 2 2144.

$C_{12}H_{22}O_2N_2$ [α-Metho-propyl]-3-[β-Metho-propyl]-6-dioxo-2.5-piperazin (l-Leucyl-d-i-leucin-anhydrid), B., E., A., Einw. von d-α-Brom-propionylchlorid 2 2436.

$C_{12}H_{22}O_{14}S$ Schwefelsäure-saccharoseester, B., E., A. d. Ba- u. Ca-Salz., Spalt. 2 2068.

$C_{12}H_{23}ON_3$ N-Pentamethylen-N'-[piperidino-methyl]-harnstoff, B., E., A. 1 323, 331.

$C_{12}H_{17}O_4N_2Br$ Rhamnose-[brom-4-phenylhydrazon], B., E. 1 481.
$C_{12}H_{17}O_5N_2Br$ *d*-Allose-[brom-4-phenylhydrazon], B., E, A. 3 3147.
$C_{12}H_{22}O_3NBr$ *d*-*α*-Brom-*i*-capronyl-*l*-*i*-leucin, B., E., A., Einw. von NH_3 1 910.

12 V

$C_{12}H_9O_2N_2Br_3S$ Schwefelsäure-[brom-4-anilid]-[dibrom-2.4-anilid] (Tribrom-2.4.4'-sulfanilid), B., E., A., Spalt. 3 3307.

$C_{12}H_{10}O_2NJS$ Jod-4-benzol-[sulfonsäure-1-anilid], B., E., A. 3 3450.

$C_{12}H_{10}O_2N_2Br_2S$ Schwefelsäure-bis-[brom-4-anilid] (Dibrom-4.4'-sulfanilid), B., E., A., Einw. von salpetrig. Säure, Spalt. mit Acetanhydrid 3 3303, 3306.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}$ Diphenylen-2.2'-methan (Fluoren), Darst. von *ms*-Halogenderivv. d. —; Überf. in Fluorenon 2 1796; üb. —-9-äther 2 2488; vgl. dazu 3 2778; Kondensat. mit Ameisensäureester u. Rückbild. aus d. Formyl-9-— u. d. Diphenylen-essigsäure 3 2719, 2728.

$C_{13}H_{11}$ Diphenyl-methyl, Entsteh. von — u. Triphenylmethyl aus Pentaphenyl-äthan; Polymerisat. zu *symm.* Tetraphenyl-äthan, Oxydat. zu Tetraphenyl-äthylen 3 3543.

$C_{13}H_{12}$ Diphenyl-methan, B. aus Benzal-diphenylmethyl-hydrazin, E., A 1 745; B. aus d. Verbb. $C_{13}H_{11}O_{10}As$ u. $C_{26}H_{19}O_{16}As$ (aus Gallussäure u. Arsensäure) 2 1543; Einw. auf $(C_2H_5)_2Hg$, Na u. CO_2 2 1942; B. von —-Derivv. aus Phenyl-2-[*i*-indol-dihydrid-1.3] u. Aldehyden 2 2305; Kondensat. mit Chlor 4- u. Phenyl-4-benzophenon-dichlorid, sowie mit Benzophenon dichlorid 3 2943, 2954, 2957.

$C_{13}H_{20}$ Propyl-2-menthatrien (aus Carvon + $C_3H_7.MgHlg$), Konstitut. 1 830.

$C_{13}H_{28}$ Tridecan, B. bei d. Druck-Erhitz. ein. Zylinderöls, E., A. 1 402.

13 II

$C_{13}H_6Cl_6$ Bis-[dichlor-2.5-phenyl]-dichlor-methan (Tetrachlor-2.5.2'.5'-benzophenon-dichlorid), Verh. geg. Metalle 3 2941, 2948.

$C_{13}H_8O$ Diphenylen-2.2'-keton (Fluorenon), B. farbig. Verbb. mit Phenolen u. Säuren; B, E., A. d. Nitrats, Hydrochlorids u. Trichlor-acetats, sowie der Verbb. mit $HgCl_2$, $SnCl_4$, SO_2, $AlBr_3$ u. *α*-Naphthol 1 158, 162; vgl. auch 2 1796 Anm. 1; Einw. von PCl_5, Änder. d. Farbe d. — dch. Substitut.; Darst. aus Fluoren; Überf. in Dichlor-9.9-fluoren u. Rückbild. aus letzter. 2 1796; Kondensat. mit Anilin, *p*-Toluidin, Amino-4-phenol u. Phenylendiamin-1.4 2 2479; B. bei d. Redukt. d. Oxims, Überf. in Diphenylen-9-phenanthron-10 2 2492; vgl. 3 2778; B. aus [Formyl-9-fluoren]-cyanhydrin u. [Cyan-methylen]-9-fluoren 3 2731; Einw. von PCl_5; Rückbild. aus d. Dichlorid dch. Alkohol 3 2948; Konstitut. d. chinhydron-artig. Verbb. d. — 3 3608. — Hyperchlorat, B., E., 1 180.

$C_{13}H_8O_2$ Naphthocumarin, Darst. von Derivv. 2 1280.
Xanthon. — Hyperchlorat, B., E., A. 1 179.

13 III

$C_{13}H_{10}NBr$ Benzaldehyd-[brom-4-phenylimid] (*N*-Benzal-brom-4-anilin), B. aus Brom-4-phenyltriazen + Benzaldehyd, E. **3** 2762.

$C_{13}H_{11}ON$ [Oxy-2-benzaldehyd]-[phenyl-imid] ([Oxy-2-benzal]-anilin), Konstitut. d. Schwabschen Kondensat-Prod.; Einw. von KCN **2** 2776.

Benzoesäure-anilid (Benzanilid), B. aus *d*-Limonen-*α*- u. -*β*-nitrol-anilid **1** 521; B beim Erhitz. d. *N*-Formylderiv. **1** 889; B. aus Phenacyliden-methylendimercaptan (?) **2** 1257; B. aus Benzal-*α*-*N*,*N'*-diphenyl-benzenylhydrazidin **3** 3007.

$C_{13}H_{11}ON_3$ Phenyl-[triazeno-4-phenyl]-keton, B., E. **3** 2766.

$C_{13}H_{11}O_2N$ [Dioxy-2.3-benzaldehyd]-[phenyl-imid], Eigg. **2** 1814.

[Dioxy-3.4-benzaldehyd]-[phenyl-imid], Eigg. **2** 1814.

$C_{13}H_{11}O_3N_3$ *N*-Phenyl-*N*-[nitro-3-benzoyl]-hydrazin, B., E, A, Salze, **2** 2228.

N-Phenyl-*N*-[nitro-4-benzoyl]-hydrazin, B, E., A., Salze, Acetylderiv. **2** 2227.

$C_{13}H_{11}O_3N_3$ *N*-Benzoyl-*N'*-[nitro-4-benzolazo]-hydrazin, Spalt. dch. Alkalien **3** 2914.

$C_{13}H_{11}O_4N_3$ [Methyl-2-phenyl]-[dinitro-2.4-phenyl]-amin, B., E., A., Mol.-Gew. zweier homochromoisom. —, opt. Verh, Umwandl. in einand., Konstitut. **2** 1654; vgl. **2** 2516; chromo u. homochromoisomer. Modifikatt. d. —, B., E., A., Umwandl. in einand., Konstitut. **2** 1665, 1675.

[Methyl-3-phenyl]-[dinitro-2.4-phenyl]-amin, B., E. **2** 1675.

[Methyl-4-phenyl]-[dinitro-2.4-phenyl]-amin, B., E. **2** 1675.

Phenyl-[methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-amin, B., E., A. **2** 1674

Methyl-phenyl-[dinitro-2.4-phenyl]-amin, Verh. geg. Alkoholate **2** 1562; B., E. **2** 1675.

$C_{13}H_{11}O_{10}As$ Verb. $C_{13}H_{11}O_{10}As$, B. beim Erhitz. von Gallussäure mit Arsensäure, Konstitut., Vork. in d. Digallussäure von H. Schiff, Überf in Diphenylmethan **2** 1542.

$C_{13}H_{12}ON_2$ *N*-Phenyl-*N*-benzoyl-hydrazin, Darst.-Methode für *α*-benzoylierte Phenylhydrazine, B. aus *N*-Äthyliden-*N'*-phenyl-hydrazin **2** 2228; vgl. dazu **2** 2595.

$C_{13}H_{12}ON_2$ Methyl-3-benzolazo-4-phenol (Methyl-2-oxy-4-azobenzol), Farbe d. — u. sein. Hydrats **1** 107.

[*o*-Methyl-benzolazo]-4-phenol (Methyl-2-oxy-4'-azobenzol), Farbe d. — u. sein. Hydrats **1** 107.

[*m*-Methyl-benzolazo]-4-phenol (Methyl-3-oxy-4'-azobenzol), Farbe d. — u. sein. Hydrats **1** 107.

$C_{13}H_{12}ON_4$ *N*-Benzolazo-*N'*-benzoyl-hydrazin, Überf. in Diphenyl-1.5-tetrazol **3** 2913.

$C_{13}H_{12}OS$ Phenyl-benzyl-sulfoxyd, B., E., A, Verh. geg. Säuren u. beim Erhitz. **2** 1406.

$C_{13}H_{12}O_2N_2$ [Dioxy-2.3-benzaldehyd]-phenylhydrazon, B., E. **2** 1814.

$C_{13}H_{12}O_2N_4$ *γ*-[Methyl-4-phenyl]-*α*-[nitro-4-phenyl]-triazen (*p*-Nitro-diazoamino-toluol), B. aus *N*-Acetyl-*N'*-*p*-toluolazo-hydrazin **3** 2912.

$C_{13}H_{12}O_3N_2$ Methyl-4-[*m,p*-dioxy-styryl]-6-oxo-2-[pyrimidin-dihydrid-2.5], B., E, A., Salze 1 1128.
Aceto-8-tetronsäure-[benzal-hydrazon]-3¹, B., E., A. 1 1069.
$C_{13}H_{12}O_4N_2$ [*m,p*-Methylendioxy-cinnamenyl]-6-[uracil-dihydrid], B., E, A. 3 2673.
$C_{13}H_{12}O_5N_4$ Amino-4-anilino-3(?)-dinitro-2.6(?)-anisol, B, E., A. 2 1851.
β-[Imidazolyl-4]-*α*-[*p*-nitrobenzoyl-amino]-propionsäure (*p*-Nitrobenzoyl-histidin), Jodier. 2 2246, 2256.
$C_{13}H_{12}O_7N_4$ Anilino-4-dinitro-3.5-benzochinol-methyläther-4-nitronsäure-1. — K-Salz (Pikryl-anilin-Kaliummethylat), B., E., A., Spalt. 2 1550.
$C_{13}H_{12}O_7S_3$ Bis-acetonylthio-2.6-[thio-1-pyron-4]-dicarbonsäure-3.5. — Diäthylester, B., E., A., Überf. in Diaceto 2.5-dioxy-3.4-[thio-8-pyron-7-dithiophen] 2 1264.
$C_{13}H_{12}N_2S$ *N,N'*-Diphenyl-thioharnstoff, B aus d. *N-i*-Amylderiv., E., A., Farbenreakt. mit Benzophenon-dichlorid 3 2974.
$C_{13}H_{13}ON$ Anilino-4-anisol (Methoxy-4-diphenylamin), Einw. von Brom; Darst, E., A., Verb. mit $SbCl_5$ 1 702, 707.
$C_{13}H_{13}ON_3$ [Hydroxylamino-2-benzaldehyd]-phenylhydrazon (= »Anthranil-phenylhydrazin« von Buhlmann u. Einhorn), Überf. in Nitroso-2-benzaldehyd 3 3321 Anm. 6.
[Methyl-naphthyl-1-keton]-semicarbazon, B., E., A. 2 1864.
$C_{13}H_{13}O_3N_3$ *β*-[Imidazolyl-4]-*α*-[benzoyl-amino]-propionsäure (Benzoyl-histidin), Darst., E., Jodier. 2 2246, 2254.
$C_{13}H_{13}O_4N$ [Diacetyl-amino]-2-zimtsäure, B. aus d. Anhydrid, E., A. 2 1920.
$C_{13}H_{13}O_5N_3$ Anilino-4-nitro-2-benzochinol-methyläther-4-nitronsäure-1. — K-Salz (Dinitro-2.4-diphenylamin-Kaliummethylat), B., E., A. 2 1562.
$C_{13}H_{14}ON_2$ *N*-Phenyl-*N*-[methoxy-4-phenyl]-hydrazin, Oxydat 3 3268.
$C_{13}H_{14}O_3N_6$ Diazoacetyl-glycyl-glycin-[benzal-hydrazid], B., E., A. 2 2453.
[(Oxy-5-triazol-1.2.3-yl-1-acetyl)-amino]-essigsäure-[benzal-hydrazid], B., E., A., *p*-Toluolazo-4-Deriv. 2 2455.
$C_{13}H_{14}O_5N_2$ *δ*-[Methylendioxy-3.4-phenyl]-*β*-ureido-*γ*-butylen-*α*-carbonsäure (*β*-Ureido-$\Delta^{\gamma,\delta}$-*α,β*-dihydro-piperinsäure), B., E., A., Überf. in [*m,p*-Methylendioxy-cinnamenyl]-6-[uracil-dihydrid] 3 2673.
$C_{13}H_{15}ON$ Oxy-2-*cyclo*-hexen-1-[aldehyd-1-phenylimid] ([Anilino-methylen]-2-*cyclo*-hexanon-1), Redukt. u. Überf. in Δ^1-[Benzaldehyd-tetrahydrid] 3 3400.
$C_{13}H_{15}O_3N$ *β*-[Benzoyl-amino]-*γ*-amylen-*α*-carbonsäure (*β*-Benzoylamino-$\Delta^{\gamma,\delta}$-*α,β*-dihydro-sorbinsäure), B., E., A. 3 2671.
$C_{13}H_{15}O_3N_3$ Glycyl-*l*-tryptophan, Eigg., Spalt. dch. autolylyt. Fermente 2 1963.
$C_{13}H_{16}O_4N_4$ [Oxy-acetyl]-glycyl-glycin-[benzal-hydrazid], B, E, A. 2 2454.

$C_{13}H_{16}O_4N_6$ Mesoxalsäure-phenylhydrazon-bis-[acetyl-hydrazid], B., E., A. 1 288.

$C_{13}H_{16}O_5Hg$ β-Phenyl-β-äthoxy-α-[acetyl-oxymercuri]-propionsäure. — Methylester, B., E., A. 1 698.

$C_{13}H_{17}ON$ *N*-Benzoyl-[hexamethylen-imin], B., E., A., Einw. von PCl_5, Überf. in Bis-α,ζ-phenoxy-hexan 3 2856.

$C_{13}H_{18}O_3N_4$ α-Guanidino-δ-[benzoyl-amino]-*n*-valeriansäure, B., E. 1 649; vgl. auch 1 935, 2 2189.

δ-Guanidino-α-[benzoyl-amino]-*n*-valeriansäure (Benzoyl-*d*,*l*-arginin), B., E., Verseif. 1 648.

$C_{13}H_{19}ON$ Phenyl-[oxy-2-hexahydrobenzyl]-amin, B., E., A., Oxydat., Überf. in Δ^1-[Benzaldehyd-tetrahydrid] 3 3400.

N-Methyl-*N*-allyl-[chinoliniumhydroxyd-tetrahydrid-1.2.3.4]. — Jodid, Verh. in Methylalkohol 2 1312.

Pentamethylen-xylylen-1.2-ammoniumhydroxyd (*N*-*o*-Xylylen-piperidiniumhydroxyd). — Bromid, Einw. von NH_3, Aminen u Ag_2O 2 2306, 2314.

$C_{13}H_{19}ON_3$ Dimethyl-1.3-[methyl-phenyl-amino]-5-pyrazol-methylhydroxyd-2 — Jodid, B., E., A., Abspalt. von CH_3J 2 2114.

$C_{13}H_{19}O_4N_3$ Di-*n*-propyl-[methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-amin, B., E 2 1674.

$C_{13}H_{20}ON_2$ Benzoesäure-[(ε-methylamino-*n*-amyl)-amid] (*N*-Methyl-*N'*-benzoyl-pentamethylendiamin), B., E., A. 3 2878.

$C_{13}H_{20}O_4N_2$ Rhamnose-[methyl-phenyl-hydrazon], B., E., A. 1 480.

$C_{13}H_{20}O_5N_2$ α-Rhodeohexose-phenylhydrazon, B., E. 1 488.

β Rhodeohexose-phenylhydrazon, B., E. 1 488.

$C_{13}H_{20}O_6N_2$ α-Rhodeohexonsäure-phenylhydrazid, B., E., A. 1 486.

β-Rhodeohexonsäure-phenylhydrazid, B., E., A. 1 487.

$C_{13}H_{21}ON$ Diäthyl-allyl-phenyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., A., Zersetz. in Chloroform 2 1306, 1309.

Methyl-*tert.*-butyl-*o*-xylylen-ammoniumhydroxyd. — Jodid (*tert.*-Butyl-2-[ι-indol-dihydrid-1.3]-jodmethylat), B., E., A. 2 2310.

$C_{13}H_{22}O_7N_4$ Verb. $C_{13}H_{22}O_7N_4$, B. aus Cinnamyliden-malonsäure u. $NH_2.OH$, E., A. 3 2675

$C_{13}H_{23}ON$ Triäthyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B, A., Verh. in Chloroform 2 1306

$C_{13}H_{23}O_2N$ Trimethyl-[α-metho-β-(methoxy-4-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., Verseif. 3 3416.

13 IV

$C_{13}H_6O_5N_2S$ Dinitro-2.4-thioxanthon, B., E., A. 1 594.

$C_{13}H_7O_8N_3S$ Trinitro-2'.4'.6'-diphenylsulfid-carbonsäure-2, B., E., A., Methylester 1 594.

$C_{13}H_8O_6N_2S$ Dinitro-2'.4'-diphenylsulfid-carbonsäure-2, B, E., A., Methylester, Oxydat, Überf. in Dinitro-2.4-benzoyl-2'- u. -*p*-toluyl-2'-diphenylsulfid, Kondensat. zu Dinitro-2.4-thioxanthon 1 592.

$C_{13}H_8O_7N_2S$ Dinitro-2'.4'-diphenylsulfoxyd-carbonsäure-2, B., E., A., Methylester 1 592.

$C_{13}H_8O_4NClS$ Nitro-2'-chlor-4'-diphenylsulfid-carbonsäure-2, B., E., A., Überf. in Nitro-4-chlor-2-thioxanthon 1 595.

Nitro-2'-chlor-5'-diphenylsulfid-carbonsäure-2, B., E., A., Überf. in Nitro-4-chlor-1-thioxanthon 1 595.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}$ Anthracen, B. farbig. Verbb. mit Metallchloriden 1 161 Anm. 6; Küpen-Farbstoffe d —-Reihe. XII. Mitteil.: Einw. von Salpetersäure auf Flavanthren, nebst Anmerkk. üb. d. Elementaranal. kohlenstoffreich., schwer verbrennl. Körper 1 340; XIII. Mitteil.: Pyranthron, ein *N* freies Methin-Analogon d. Flavanthrens, u. Dimethyl-pyranthron 1 346; XIV. Mitteil.: Neue Synth. d. Dimethyl-4.4'-pyranthrons 1 512; XV. Mitteil.: *ms*-Benzdianthron (Helianthron), *ms* Naphthodianthron u. ein neuer Weg zum Flavanthren 2 1734; vgl. auch 2 1746, 1748; Geschichtl. üb. d. Bedeut. von Verbb. d. —-Reihe als Küpen-Farbstoffe 1 989; Hydrier. mit Ca + Alkohol 2 1701.

Phenanthren, B. farbig. Verbb. mit Metallchloriden 1 161 Anm. 6; Studien in d. —-Reihe. XXVI. Mitteil.: Umwandl. d. Oxy-10-chlor-9-phenanthrens in weit. —-Derivv. 1 423; XXVII. Mitteil.: Einw. von Ammoniak u. Aminen auf Oxy-9-, Dioxy-9.10- u. Oxy-9(10)-brom-3— 1 787; XXVIII. Mitteil: Bromier. u. Nitrier. d. Oxy-9-phenanthrens 2 1802; Synth. d. Diphenyl-9.10— aus Tetraphenyl-äthylendichlorid u. Benzol (+ $AlCl_3$) 1 1154, 1160.

$C_{14}H_{12}$ Anthracen-dihydrid, B. bei d. Redukt. von Anthracen mit Ca + Alkohol 2 1701.

α,β-Diphenyl-äthylen (Stilben), Spektrochem. Verh. 1 1188; Erkenn. d. »Distyrols« aus β-Truxillsäure als — 2 1543.

$C_{14}H_{14}$ α,β-Diphenyl-äthan (Dibenzyl), Spektrochem. Verh. 1 1188; photochem. B. aus Toluol, E., A. 2 1537, 1541.

$C_{14}H_{28}$ Tetradecanaphthen, B. bei d. Druck-Erhitz. ein. Zylinderöls, E., A. 1 402.

$C_{14}H_{30}$ Tetradecan, B. bei d. Druck-Erhitz. ein. Zylinderöls, E., A. 1 402.

— 14 II —

$C_{14}H_6O_8$ [Pentaoxy-3.4.3'.4'5'-diphenylmethylolid-1.2.1'.2'-carbonsäure-6]-lacton-6.3' (Ellagsäure), B. aus Tannin-Digallussäure, E., A. 1 631; B. aus »Ellagen-Gerbsäure«, E., A. 2 1270; chem. Natur d. »Tetrahydro-—« von Oser und Böker (bzw. d. Hydro-rufigallussäure von Oser u. Flögl); Erkenn. d. »isomer Tetrahydro-—« von Oser u. Kalmann als Pentaoxy-3.4.3'.4'.5'-diphenylmethylolid-1.2.1'.2' 2 2016.

$C_{14}H_8O_2$ Anthrachinon, Verh. geg. Hyperchlorsäure 1 181; Studien in d. —-Reihe; Beziehh. zwisch. Farbe u. Konstitut., Beweglichk. d. Halogene, Affinität d. verküpt. Verbb. zur Faser; *p*-Toluolsulfonyl-amino-1- u. -anilino-1-— 1 536; Geschichtl. üb. Küpen-Farbstoffe d. —-Reihe 1 998, 1003; Redukt. von — u. Oxy-—-sulfonsäuren zu Anthranol- u. Oxy-anthranol-sulfonsäuren 1 1008; Verh. geg. Triphenylmethyl-magnesiumchlorid 2 1299; Verss. zur Darst. von Thiazin-Farbstoffen d. —-Reihe (V. Mitteil.) 2 1730; Einw. von H_2SO_4 + Cu-Pulver auf — u. dess.

$C_{14}H_{10}O_3$ Methoxy-1-xanthon, B. aus Oxy-1-xanthon, E., A. **2** 1883.
Diphenylen-oxy-essigsäure (Oxy-9-fluoren-carbonsäure-9), Einw. von $SOCl_2$ **2** 2471 Anm. 3; Kondensat. mit Phenolen u. Phenoläthern; Darst. **2** 2497.
Benzoyl-4-benzoesäure (Benzophenon-carbonsäure-4), B. aus Phenyl-4-tetraphenyläthylen u. -benzophenon **3** 2956.
Benzoesäure-anhydrid, B. aus Benzoesäure-[acetyl-salicylsäure]-anhydrid **3** 2994; B. bei d. Einw. von Benzoylchlorid auf Trioxy-2.4.6-piperidin-trisulfit **3** 2598.

$C_{14}H_{10}O_4$ Dibenzoyl-hydroperoxyd, Einw. von Benzoyl-hydroperoxyd u. — auf ungesätt.Verbb.; Bemerkk. zur Abhandl. von N. Prileschajew, B. 42, 4811 [1909] **1** 464; Erwider. **1** 959.
[Benzoyl-oxy]-2-benzoesäure, Einw. von Chlor-ameisensäureester u. Benzoylchlorid, Anhydrid **3** 2991.

$C_{14}H_{10}O_5$ Dioxy-2'.4'-diphenylketon-carbonsäure-2, Alkylier. — Äthylester (Resorcinphthalein-äthylester), B., E., A., Verseif. **2** 1885.
[Oxy-2-benzoesäure]-anhydrid (Salicylsäure-anhydrid), B., E., A. acyliert. — **3** 2989.

$C_{14}H_{10}O_8$ Dihydro-rufigallussäure (von Oser u. Flögl), Chem. Natur d. — **2** 2016.
Tetrahydro-ellagsäure (von Oser u. Böker), Chem. Natur d. — **2** 2017.
»Isomere Tetrahydro-ellagsäure« (von Oser u. Kalmann), Ident. mit Pentaoxy-3.4.3'.4'.5'-diphenylmethylolid **2** 2017.

$C_{14}H_{10}O_9$ Dioxy-2.4-[galloyl-oxy]-3-benzoesäure (Digallussäure von E. Fischer), Unterscheid. von d. Tannin-Digallussäure **1** 630.
Dioxy-3.4-[galloyl-oxy]-5-benzoesäure (Tannin-Digallussäure), Isolier. aus Tannin, Unterscheid. von d. Digallussäure von E. Fischer; B. aus d. Carbäthoxylderiv., E., A., Oxydat., Spalt., Acylier. **1** 628, 631; Einw. von alkoh. NH_3 auf Acetyl-tannin u. Triacetyl-gallussäure **2** 1688.
Digallussäure (von H. Schiff), Chem. Natur d. —; Bemerkk. zur Mitteil. von P. Biginelli, G. 39, II, 268 [1909] **1** 629; Erwider.; Arsengehalt d. — **2** 1541.
Tannin, s. Sachregister.

$C_{14}H_{10}O_{10}$ Ellagen-Gerbsäure, Geschichtl., chem. Natur, Reinig., Erkenn. als Diglykosid d. Luteosäure; Darst., E., A., Aufstell. d. Formel $C_{26}H_{28}O_{19}$ **2** 1267.

$C_{14}H_{10}N_2$ Benzoylcyanid-[phenyl-imid] (Phenyl-μ-cyan-azomethin-phenyl), B. aus Benzanilid-imidchlorid u. K-Cyanid, E., A. **1** 892.

$C_{14}H_{10}Br_2$ Bis-α,β-[brom-2-phenyl]-äthylen (Dibrom-2.2'-stilben), B., E., A., Dibromid **2** 2239.

$C_{14}H_{10}Br_4$ Bis-α,β-[brom-2-phenyl]-α,β-dibrom-äthan (Dibrom-2.2'-stilben-dibromid), B., E., A. **2** 2239.

$C_{14}H_{11}N$ *[Imino-methyl]-9-fluoren* ([Amino-methylen]-9-fluoren?), B., E., A., Überf. in eine Verb. $C_{28}H_{19}N$ **3** 2723.

$C_{14}H_{12}O$ α,β-Diphenyl-äthylenoxyd, B., E., A., Oxydat. **1** 885; vgl. dazu **2** 1727.

i-α,β-Diphenyl-äthylenoxyd, B., E., A., Oxydat. **1** 885; vgl. dazu **2** 1727.

$C_{14}H_{12}O_2$ Diphenyl-essigsäure, B. aus Diphenylmethan, $(C_2H_5)_2Hg$, Na u. CO_2, E. **2** 1942; Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3128.

$C_{14}H_{12}O_3$ Benzyl-[dioxy-2.4-phenyl]-keton (Dioxy-2.4-desoxybenzoin), Methylier. **2** 1884.

Phenyl-[oxy-2-methoxy 4 phenyl]-keton, B., E., A., Verseif. **2** 1205, 1208.

Phenyl-[oxy-2-methoxy-5-phenyl]-keton, Schmp. **2** 1205 Anm. 4.

Diphenyl-oxy-essigsäure (Benzilsäure), Einw. von $SOCl_2$ u. PCl_5; Überf. in u. B. aus Diphenyl-chlor-essigsäure **2** 2471; Verh. d. Salze beim Schmelz. **3** 3128; Kondensat. mit Salicylaldehyd **3** 3580.

β-Oxo-n-buttersäure-[naphthyl-2-ester], B., Überf. in Methyl-4-β-naphthocumarin **2** 1281.

$C_{14}H_{12}O_9$ Dioxy-3.4-[α-oxygallyl-oxy]-5-benzoesäure (Leuko-tannin), Vork. im Handels-Tannin; B. d. *d,l*-Hexaacetylderiv. aus Pentaacetyl-digallussäure, E., A., Spalt. dess. **1** 628, 632.

$C_{14}H_{12}N_2$ Dibenzal-hydrazin (Benzaldazin), Einw. von Alkylmagnesiumhaloiden **1** 740, 743.

Phenyl-anilino-acetonitril ([Benzal-anilin]-hydrocyanid), Kondensat. mit Benzal anilin **2** 2275.

$C_{14}H_{12}Br_2$ α,β-Diphenyl-α,β-dibrom-äthan (Stilben-dibromid), Erkenn. d. »Distyrol-dibromids« als —, E., A. **2** 1543.

$C_{14}H_{13}N$ Xylylen-1.2-[phenyl-imid] (Phenyl-2-[i-indol-dihydrid-1.3]), Verh geg. Methyljodid, Kondensat. mit Aldehyden; B. bei d. Einw. von Anilin auf *o*-Xylylen-piperidiniumbromid **2** 2305, 2312, 2315.

[Methyl-phenyl-keton]-[phenyl-imid] (Acetophenon-anil), B. aus Acetophenon-acetal + Anilin (Claisen); Darst aus Acetophenon + $2C_6H_7N, ZnCl_2$, E., A. **2** 2477; B. aus Benzanilid-imidchlorid u. $CH_3.MgJ$; Spalt. **2** 2555.

$C_{14}H_{14}O$ Dibenzyläther, Darst. aus Phenylmagnesiumbromid u. α,α'-Dibrom-dimethyläther, E., A. **1** 943.

Phenyl-[β-phenyl-äthyl]-äther (ω-Phenyl-phenetol), Darst., E., A., Überf. in β-Phenyl-äthylalkohol-acetat **2** 2177, 2182.

$C_{14}H_{14}O_2$ α,β-Diphenyl-β-oxy-äthylalkohol (Hydrobenzoin), Photochem. Bild. aus Benzylalkohol + Aceton **1** 948; Auftret. als Zwischenprod. bei d. Bild. von Diphenyl-äthylenoxyd aus d. beid. Trimethyl-[α,β-diphenyl-β-oxy-äthylen]-ammoniumhydroxyden (Rabe, Hallensleben) **2** 1727.

i-α,β-Diphenyl-β-oxy-äthylalkohol (i-Hydrobenzoin), Photochem. B. aus Benzylalkohol + Aceton, E. **1** 949.

$C_{14}H_{14}O_4$ Curcumin, Richtigk. d. Formel $C_{21}H_{20}O_6$ von Ciamician u. Silber **2** 2168.

Dimethyl-2.2'-benzochinhydron-1.4.1'.4' (p-Toluchinhydron), B. bei d. Einw. von Triphenylmethyl-magnesiumchlorid auf p-Toluchinon **2** 1302.

$C_{14}H_{13}O_2N_5$ [Anilino-imino]-[benzolazo-amino]-essigsäure (Benzolazo-[oxalsäure-phenylhydrazidin]), B., E.; A. u. Benzoylier. d. Na-Salz. **3** 2902.

$C_{14}H_{13}O_3N$ Benzoesäure-[oxy-2-methoxy-5-anilid] ([Benzoyl-amino]-3-oxy-4-anisol), B., E., A., Verseif. **2** 1217.

$C_{14}H_{13}O_4N_3$ [Methyl-2-phenyl]-[methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-amin, B., E. **2** 1674.

[Methyl-3-phenyl]-[methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-amin, B., E. **2** 1674.

[Methyl-4-phenyl]-[methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-amin, B., E., A. **2** 1674.

Äthyl-phenyl-[dinitro-2.4-phenyl]-amin, Verb. geg. Alkoholate **2** 1562; B., E. **2** 1675

Methyl-phenyl [methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-amin, B., E. **2** 1674.

$C_{14}H_{14}ON_2$ Benzolazo-4-phenetol (Äthoxy-4-azobenzol), Mol.-Refrakt. **1** 101.

Methyl-3-[*o*-methyl-benzolazo]-4-phenol (Dimethyl-2.2'-oxy-4-azobenzol), Farbe d. — u. sein. Hydrats **1** 107.

$C_{14}H_{14}OS$ Dibenzylsulfoxyd, B. aus $SOCl_2$ bzw. $SO(OC_2H_5)_2$ u. $C_6H_5.CH_2.MgCl$, E., A. **1** 1135; Haftfestigk. d. Sauerstoffs **2** 1404; elektrochem. Bild. aus Dibenzylsulfid, E., A., Redukt. zum Sulfid, Oxydat. zum Disulfoxyd **3** 3425.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Azo-2.2'-benzylalkohol (Bis-[oxy methyl]-2.2'-azobenzol), B. aus Nitro-2-benzylalkohol, E., A. **2** 1915.

[Oxy-2-phenyl]-anilino-[essigsäure-amid] (Hydro-salicyliden-anilin-[carbonsäure-amid]), B. aus Phenyl-3-*o*-oxyphenyl-2-cyan-4-benzoxazin-1.3-dihydrid-3.4 u. aus Hydrocyan-salicyliden-anilin, E., A., Kondensat. mit Salicylaldehyd **2** 2278.

$C_{14}H_{14}O_2N_4$ Hydrazo-2.2'-[benzoesäure-amid], B., E., A., Oxydat., Umlager. **2** 1914.

Hydrazin-*N*,*N'*-bis-[carbonsäure-anilid], B. aus d. Diazid u. Anilin **2** 2470.

$C_{14}H_{14}O_2S_2$ Di-[methoxy-4-phenyl]-disulfid, B. bei d. elektrolyt. Redukt. d. Methoxy-4-benzolsulfochlorids u. aus Methoxy-4-phenylmercaptan, E. **3** 3036.

Dibenzyldisulfoxyd, Elektrochem. Bild. aus Dibenzylsulfid u. -sulfoxyd, sowie aus Dibenzyldisulfid, E., A. **3** 3423, 3426.

$C_{14}H_{14}O_3N_2$ Azoxy-2.2'-benzylalkohol (Bis-[oxy-methyl]-2.2'-azoxybenzol), B. aus Nitro-2-benzylalkohol, E., A. **2** 1915.

Methyl-4-[*p*-oxy-*m*-methoxy-styryl]-6-oxo-2-[pyrimidin-dihydrid-2.5], B., E., A., Salze **1** 1128.

Methyl-3-phenyl-1-acetonyl-5-pyrazol-carbonsäure-4, B. aus d. Lacton (= Verb. $C_{14}H_{12}O_2N_2$ von Stollé), E., A., Ag-Salz, Anhydrisier., Methylester, Oxim, Oxydat. **1** 1073.

Dehydracetsäure-phenylhydrazon, Konstitut., Überf. in ein Pyrazol-Deriv.; Aufklär. d. Verbb. $C_{14}H_{12}O_2N_2$ u. $C_{14}H_{14}O_3N_2$ von Stollé **1** 1071.

Verb. $C_{14}H_{14}O_3N_2$ (von Stollé), Erkenn. als Dehydracetsäure-phenylhydrazon **1** 1072.

C_{15}-Gruppe.

15 II

$C_{15}H_{19}ON$ Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. — Bromid, B., A., Zersetz. in Chloroform 2 1306, 1308.

$C_{15}H_{19}O_8P$ Säure $C_{15}H_{19}O_8P$. — Methylester, Entsteh. aus Pikrotin, E., A. 2 1904.

$C_{15}H_{20}OBr_2$ *n*-Propyl-[β-(*i*-propyl-4-phenyl)-α,β-dibrom-äthyl]-keton, B., E., A. 1 656.

$C_{15}H_{21}ON$ Methyl-[α-(*i*-propyl-4-benzal)-*n*-propyl]-[keton-oxim], B., E., A. 1 659.

n-Propyl-[*i*-propyl-4-cinnamenyl]-[keton-oxim], B., E., A. 1 657.

$C_{15}H_{21}O_3N_3$ [Carboxy-4-anilino]-essigsäure-[(piperidino-methyl)-amid]. — Äthylester, B., E, A., Salze 3 2998.

$C_{15}H_{26}O_2N_2$ Trimethyl-[ε-(benzoyl-amino)-*n*-amyl]-ammoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen, Verh. bei d. Destillat. 3 2865, 2868.

$C_{15}H_{27}O_9N_3$ Tris-[*n*-propyl-oxy]-2.4.6-*cyclo*-hexan-trinitronsäure-1.3.5. — Trikaliumsalz (*symm.* Trinitro-benzol-Trikalium-*n*-propylat), B., E., A. 2 1563.

$C_{15}H_{28}O_2Cl_2$ Laurinsäure-[β,β'-dichlor-*i*-propyl]-ester (β-Lauro-α,α'-dichlorhydrin), B., E., A., Einw. von $AgNO_2$ 2 1289.

$C_{15}H_{29}O_4N_3$ *d*-Alanyl-*l*-leucyl-*d*-*i*-leucin, B., E., A., Cu-Salz, Einw. von Chlor-acetylchlorid 2 2438.

15 IV

$C_{15}H_8O_6N_5Br$ Dinitro-4.5(?)-brom-3-phenanthrenchinon-semicarbazon-9(10), B., E., A. 1 435.

$C_{15}H_9ON_3Br_2$ Bis-*p*-bromphenyl-3.4-[triazin-1.2.5-on-6], B., E., A., Konstitut., Na-Salz, *N*-Acetylverb. 2 1816.

$C_{15}H_9O_3NS$ [*o*-Nitro-benzal]-2-thionaphthon-3, B., E., A., Redukt. u. Überf. in Thio-chindolin 3 3515.

$C_{15}H_{10}ONCl$ Diphenyl-2.5-chlor-4-oxazol, B., E., A., Redukt. 1 135.

$C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2$ Diphenyl-5.5-dichlor-1.3-hydantoin, B., E., A., Redukt., Methylier. 2 1986, 1992.

$C_{15}H_{10}O_2N_2Br_2$ Bis-*p*-bromphenyl-5.5-hydantoin, B. aus Dibrom-4.4'-benzilsäure + Harnstoff, E. 2 1818; Einw. von HClO u. NaClO; Rückbild. aus d. Dichlor-1.3- u. Chlor-1-Deriv. 2 1988.

$C_{15}H_{10}O_2N_3Br$ Brom-3-phenanthrenchinon-semicarbazon-9(10), B., E., A. 1 431.

$C_{15}H_{12}ON_2S$ Diphenyl-5.5-thiohydantoin, Einw. von NaClO 2 1992.

$C_{15}H_{13}ONS$ Phenacyliden-anilino-methylmercaptan, B., E., A., Mol.-Gew., Einw. von Phenacylbromid 2 1258.

$C_{15}H_{13}ON_2Cl$ Acetaldehyd-[phenyl-(chlor-4-benzoyl)-hydrazon], B., E., A., Spalt. 2 2229.

$C_{15}H_{14}O_4N_3Br$ [Brom-?-päonol]-[*m*-nitro-phenylhydrazon], B., E., A. 3 3228.

[Brom-?-päonol]-[*o*-nitro-phenylhydrazon], B., E., A. 3 3228.

[Brom-?-päonol]-[*p*-nitro-phenylhydrazon], B., E., A. 3 3228.

$C_{15}H_{15}O_6N_3S$ Methyl-4-benzol-sulfonsäure-1-[dimethyl-*N*,4'-dinitro-2'.6'-anilid] (Methyl-[methyl-4-dinitro-2.6-phenyl]-[methyl-4-benzolsulfonyl]-amin), B., E., A., Spalt. 3 2697.

C_{16}-Gruppe.

$C_{17}H_{16}N_2$ [Phenyl-imino]-5-[phenyl-amino]-1-pentadien-1.3 (*enol*-Glutaconaldehyd-dianilid). — Hydrochlorid, B. aus Trioxy-2.4.6-piperidin-trisulfit, E., A. **3** 2600; vgl. auch **3** 2939.

$C_{17}H_{18}O_5$ Bis-[dimethoxy-2.4-phenyl]-keton (Tetramethoxy-2.4.2'.4'-benzophenon), B., E., A. **2** 1889.

Bis-[dimethoxy-3.4-phenyl]-keton (Tetramethoxy-3.4.3'.4'-benzophenon, Veratroyl-veratrol), Redukt. mit Ca + Alkohol **2** 1701.

[Dimethoxy-2.4-phenyl]-[dimethoxy-3.4-phenyl]-keton (Tetramethoxy-2.4.3'.4'-benzophenon), B., E., A. **2** 1889.

[Dimethoxy-2.5-phenyl]-[dimethoxy-3.4-phenyl]-keton (Tetramethoxy-2.5.3'.4'-benzophenon, Veratroyl-hydrochinondimethyläther), Redukt. mit Ca + Alkohol **2** 1701.

$C_{17}H_{18}O_7$ Acetyl-[anhydro-pikrotin], B., E., A. **2** 1906.

$C_{17}H_{20}O$ Phenyl-[*s*-phenyl-*n*-amyl]-äther, B., E., A. **3** 2851.

$C_{17}H_{20}O_5$ Bis-[dimethoxy-3.4-phenyl]-carbinol (*leuko*-Veratroyl-veratrol), B. bei d. Redukt. von Veratroyl-veratrol mit Ca + Alkohol **2** 1701.

[Dimethoxy-2.5-phenyl]-[dimethoxy-3.4-phenyl]-carbinol (*leuko*-Veratroyl-hydrochinondimethyläther), B. bei d. Redukt. von Veratroyl-hydrochinondimethyläther mit Ca + Alkohol **2** 1701.

$C_{17}H_{21}N_3$ Bis-[dimethylamino-4-phenyl]-[keton-imid] (Auramin G), Geschwindigk. d. B. aus d. Auramin-Base(-Hydrat) **3** 2610; Einw. von Hydropersulfid **3** 3601. — Hydrochlorid d. — (Auramin) s. $C_{17}H_{23}ON_3$.

$C_{17}H_{22}O_2$ Pulegenalkohol-benzoat, B., E., A. **1** 1229.

$C_{17}H_{22}N_2$ Methyl-phenyl-[γ-(methyl-phenyl-amino)-*n*-propyl]-amin (*N*,*N'*-Trimethylen-bis-[*N*-methyl-anilin]), Darst., E., Einw. von Diäthylsulfat u. Methyljodid **3** 2713.

$C_{17}H_{24}N_4$ Bis-[(α-äthyl-hydrazino)-4 phenyl]-methan, B., E., Verh. geg. Aldehyde, Ketone u. Zucker; Einw. von K-Cyanat **2** 1503.

$C_{17}H_{25}N$ [Methyl-2-phenyl] bornyl-2-amin (*N*-Bornyl-*o*-toluidin), B., E., A., Hydrochlorid, Überf. in Camphen **3** 3207.

[Methyl-4-phenyl]-bornyl-2-amin (*N*-Bornyl-*p*-toluidin), B., E., A., Überf in Camphen **3** 3207.

17 III

$C_{17}H_{12}ON_2$ Acetyl-11-chindolin, Einw. von Brom; Perbromid u. Hydrobromid **3** 3492.

$C_{17}H_{12}O_3N_2$ [Oxy-2'-naphthalin]-azo-1'.1-[benzol-carbonsäure-2] (β-Naphtholazo-2-benzoesäure), Thermochem. Untersuch. üb. B. d. — **2** 1494. — Na-Salz, B., E., A. **2** 1912.

$C_{17}H_{12}O_3N_2$ Naphthochinon-1.4-[phenylhydrazon-*N*-carbonsäure]. — Äthylester, Bestimm. dch. Redukt. **3** 2982.

$C_{17}H_{12}O_6N_4$ Methyl-α-naphthyl-[trinitro-2.4.6-phenyl]-amin, B, E., Verh. geg. Ag_2O **2** 1560.

$C_{17}H_{13}O_2N_3$ Naphthochinon-1.4-[phenylhydrazon-*N*-(carbonsäure-amid)], Bestimm. dch. Redukt. **3** 2982.

17 IV

C_{18}-Gruppe.

18 II

$C_{18}H_{16}O_7N_2$ [Methyl-2-methoxy-4-benzoylameisensäure-dicarbonsäure-5.6]-phenylhydrazon. — Methylester-5, B., E., A. 2 1309.

$C_{18}H_{16}O_7N_4$ β-Naphthylamino-4-dinitro-3.5-benzochinol-äthyläther-4-nitronsäure-1. — K-Salz (Pikryl-β-naphthylamin-Kaliumäthylat), B., E., A. 2 1558.

$C_{18}H_{17}O_2N$ [Methoxy-4-phenyl]-[cinnamyliden-methyl]-[keton-oxim], B., E., A., Überf. in Phenyl-2-p-anisyl-6-pyridin 2 1865.
 Retenchinon-oxim, Beckmannsche Umlager. d. — 1 690.
 Methyl 3(4')-i-propyl-4'(3)-cyan-2'-diphenyl-carbonsäure-2, B. aus Retenchinon-oxim, E., A., Verseif, Chlorid, Amid 1 690.

$C_{18}H_{17}O_2N_7$ [p-Toluolazo-4-oxy-5-triazol-1.2.3-yl-1]-essigsäure-[benzal-hydrazid], B., E., A. 2 2457.

$C_{18}H_{17}O_3N$ β-Cinnamenyl-β-[benzoyl-amino]-propionsäure, Verh. geg. $NH_2.OH$ u. Brom, Oxydat. 3 2665, 2669.

$C_{18}H_{18}ON_2$ Methyl-3(4')-i-propyl-4'(3)-cyan-2'-diphenyl-[carbonsäure-2-amid], B., E., A., Verseif. 1 691.

$C_{18}H_{18}O_3N_2$ α,δ-Diphenyl-β-ureido-γ-butylen-α-carbonsäure (α-Phenyl-β-cinnamonyl-β-ureido-propionsäure), B., E., A., Überf. in Phenyl-5-cinnamenyl-6-[uracil-dihydrid] 3 2675.

$C_{18}H_{18}O_4Br_2$ [Trimethoxy-2.4.5-phenyl]-[β-phenyl-α,β-dibrom-äthyl]-keton (Trimethoxy-2.4.5-chalkon-dibromid), B., E., A. 2 1967.

$C_{18}H_{18}N_3As$ Tris-[amino-4-phenyl]-arsin, B., E., A., Acetylier. 1 923.

$C_{18}H_{19}O_2Br$ α-Diphenylen-α-brom β,β-diäthoxy-äthan (Formyl-9-brom-9-fluoren-diäthylacetal), B. E., A., Mol.-Gew. 3 2733.

$C_{18}H_{19}O_3N$ Methyl-3(4')-i-propyl-4'(3)-diphenyl-dicarbonsäure-2.2'-amid-2(2')(?), B., E., A. 1 691.
 Methyl-3(4')-i-propyl-4'(3)-diphenyl-dicarbonsäure-2.2'-amid-2'(2)(?), B., E., A. 1 690.

$C_{18}H_{19}O_7N_{11}$ Verb. $C_{18}H_{19}O_7N_{11}$, B. aus sog. *symm.* Azin-bernsteinsäure-ester, E., A. 1 1125.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ Methyl-3(4')-i-propyl-4'(3)-diphenyl-[dicarbonsäure-2.2'-diamid], B., E., A. 1 691.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ [Dimethylamino-4-benzoesäure]-anhydrid, Einw. auf Salicylsäure-äthylester 1 329.

$C_{18}H_{20}O_4N_6$ Hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-di-[(methoxy-4-benzal)-hydrazid], B., E., A. 2 2469.

$C_{18}H_{21}ON$ Benzoesäure-[ε-phenyl-n-amyl]-amid, B., E., A., Verseif., Einw. von PCl_5 u. Überf. in [ε-Chlor-n-amyl]-benzol 3 2848, 2850.

$C_{18}H_{21}O_2N_3$ Bis-[methyl-4-(acetyl-amino)-3-phenyl]-amin, B., E., A. 3 3209.

$C_{18}H_{21}O_3N$ Morphin-methyläther (Kodein), Einw. von H_2O_2; Überf. in u. Rückbild. aus —-N-Oxyd 3 3318.

$C_{18}H_{21}O_4N$ [Morphin-methyläther]-N-oxyd (Kodein-oxyd), B. aus u. Überf. in Kodein, E., A., physiolog. Wirk., Hydrobromid 3 3318.

$C_{18}H_{22}ON_2$ Benzoesäure-[(γ-dimethylamino-n-propyl)-2-anilid], B., E., Verseif. 3 2875.

$C_{18}H_{22}O_2N_4$ Phenyl-[ζ-(phenyl-nitroso-amino)-n-hexyl]-nitrosamin (N,N'-Diphenyl-N,N'-dinitroso-hexamethylendiamin), B., E., A. **3** 2860.

$C_{18}H_{22}O_3N_4$ i-Rhodeose-phenylosazon, B, E. **1** 481.

$C_{18}H_{22}O_4N_4$ d-Altrose-phenylosazon, B., E, A. **3** 3144.

$C_{18}H_{22}N_2S$ N-[γ-Metho-n-butyl]-N,N'-diphenyl-thioharnstoff, Erkenn. d. »N,N'-Di-i-amyl-N,N'-diphenyl-thioharnstoffs« von Christomanos als —; Bildd., E., A., Einw. von Anilin **3** 2972.

$C_{18}H_{24}O_3N_2$ Essigsäure-[bornyl-2-(nitro-4-phenyl)-amid], B., E., A., Redukt. **3** 3205.

$C_{18}H_{25}ON$ Dimethyl-bis-[β-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd. — Bromid, B., E., A. **3** 3212.

Methyl-n-butyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Racemisat.-Geschwindigk. d. /— **2** 1305.

Methyl-i-butyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd. — Jodid, Racemisat.-Geschwindigk. d. / — **2** 1305.

Essigsäure-[phenyl-bornyl-2-amid], B., E, A, Nitrier. **3** 3205

$C_{18}H_{26}ON_2$ Essigsaure-[bornyl-2-(amino-4-phenyl)-amid], B., E, A. **3** 3206.

$C_{18}H_{26}O_9N_4$ Anilino-4-triäthoxy-2.4.6-*cyclo*-hexan-trinitronsäure-1.3.5. — Trikaliumsalz (Pikryl-anilin-Trikaliumathylat), B., E., A. **2** 1555.

$C_{18}H_{27}OCl$ Methyl-[α-(chlor-7-benzyl)-nonyl]-keton, B., E., A., Abspalt. von HCl **2** 1861.

$C_{18}H_{31}ON$ Di-[γ-metho-n-butyl]-o-xylylen-ammoniumhydroxyd, B., E., A. von Salzen; Einw. von NH_3 auf d Bromid **2** 2310, 2317.

$C_{18}H_{40}O_2N_2$ Hexamethylen-α,ζ-bis-[N-methyl-piperidiniumhydroxyd]. — Dijodid, B., E., A. **3** 2862.

$C_{18}H_{47}O_3N_3$ Dimethyl-bis-[pentamethylen-ε-trimethylammonium-hydroxyd]-ammoniumhydroxyd (Methyl-bis-[ε-dimethyl-amino-n-amyl]-amin-tris-methylhydroxyd), B., E., A. von Salzen **3** 2877.

18 IV

$C_{18}H_{11}O_6N_2Br$ Diacetylamino-4(5)-nitro-5(4)-brom-3-phenanthrenchinon(?), B, E., A. **1** 436.

$C_{18}H_{13}O_3NS$ N-[p-Toluol-sulfonyl]-naphthostyril, B., E, A. **1** 441.

$C_{18}H_{16}ONCl$ Methyl-3(4')-i-propyl-4'(3)-cyan-2'-diphenyl-[carbonsäure-2-chlorid], B., E., A., Einw. von NH_3 **1** 690.

$C_{18}H_{20}O_3N_4Br_2$ Rhamnose-[brom-4-phenylosazon], B, E. **1** 481.

Rhodeose-[brom-4-phenylosazon], B., E. **1** 482 Anm.

i-Rhodeose-[brom-4-phenylosazon], B., E **1** 482.

$C_{18}H_{21}ON_3S$ Acetyl-10-bis-dimethylamino-2.7-diphenothiazin (N-Acetyl-*leuko*-methylenblau), B., Schmp. **1** 201.

$C_{18}H_{22}O_6N_2Hg$ β-Phenyl-β-methoxy-α-[diäthyl-5.5-barbituryl-1-mercuri]-propionsäure. — Methylester, B. **1** 697.

$C_{18}H_{26}ON_3Br$ Cyan-[ε-benzoylamino-n-amyl]-[ε-brom-n-amyl]-amid, B., E. **3** 2879.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{13}$ Phenyl-diphenylen-methyl, B. aus u. Polymerisat. zu *symm.* Diphenyl-bis-diphenylen-äthan; Peroxyd 2 1755.

$C_{19}H_{14}$ Phenyl-diphenylen-methan (Phenyl-9-fluoren), B. aus Phenyl-diphenylen-methylchlorid 2 1756; photochem. Kondensat. mit Phenyl-9-chlor-9-fluoren 3 3545.

$C_{19}H_{15}$ Triphenylmethyl, Farbe d. Lsgg. u. Leitfähigk. von —-Derivv. in d. Chlorverbb. d. Methans, Äthans u. Äthylens 1 186; B. farblos. Ionen aus — -bromid; Kritik d. Carboniumvalenz-Hypothese 1 336; —, Triphenyl-acetaldehyd u. Hexaphenyl-acetanhydrid; B. bei d. Einw. von C_6H_5.MgJ od. Silber auf Triphenyl-acetylchlorid; E., A. d. Verb. mit Äther; Darst. aus C_6H_5.MgJ u. Triphenyl-methylchlorid 1 1137, 1141; Einw. von — u. Triphenylmethyl-magnesiumchlorid auf Chinone; Entsteh. von Hydrobenzochinon-bis-triphenylmethyläther u. Rückbild. aus letzter. 2 1298; Darst. von Analogen; Ursache d. Gelbfärb. 2 1753, 1757; Beziehh. zwisch. Reakt.-Fähigk. u. Addit.-Vermög. beim — u. dess. Derivv. 3 2807; Vers. zur Gewinn. aus Äthan-Derivv.; Vergl. mit Pentaphenyläthan, Verh. geg. Sulfurylchlorid 3 2944; Konstitut. d. farblos. Modifikat.; Auffass. ders. als Hexaphenyl-äthan; Dissoziat. d. Pentaphenyl-äthans unt. Bild. von —. u Diphenylmethyl (bzw. *symm.* Tetraphenyl-äthan); photochem. B. von Triarylmethylen aus Triaryl-methanen + Triaryl-methylchloriden 3 3541.

$C_{19}H_{16}$ Triphenyl-methan, B. bei d. Einw. von C_6H_5.MgJ auf Triphenyl-acetylchlorid 1 1139; B. aus Pentaphenyl-äthanol 1 1149; Verteil. d. Valenz-Einheiten beim — u. Tetraphenyl-methan 1 1155; B. von —-Derivv. aus Phenyl-2-[*i*-indol-dihydrid-1.3] u. aromat. Aldehyden 2 2305; Umwandl. d. Asarylaldehyds in Nonamethoxy-2.4.5.2'.4'.5.2''.4''.5''-— 3 2676.

$C_{19}H_{40}$ Nonadecan, Verh. beim Schmelz. 3 3121 Anm. 1.

— 19 II —

$C_{19}H_{10}O_{19}$ Penta-*O*-carboxy-digallussäure (aus Tannin). — Pentaäthylester, B., E., A. 1 632.

$C_{19}H_{13}N$ Diphenylen-keton-[phenyl-imid] (Fluorenon-anil), B., E., A. 2 2479.

$C_{19}H_{13}Cl$ Phenyl-diphenylen-chlor-methan (Phenyl-9-chlor-fluoren), Überf. in *symm.* Bis-phenyl-bis-diphenylen-äthan, Verh. geg. HCl + Cu bzw. Eg. + Zn 2 1753; photochem. Kondensat. mit Phenyl-9-fluoren 3 3545.

$C_{19}H_{14}O$ [Diphenylen-methyl]-4-phenol ([*p*-Oxy-phenyl]-9-fluoren), B. aus d. Carbonsäure-9, E., A., Acetylderiv. 2 2499.

Phenyl-diphenylen-carbinol (Phenyl-9-fluorenalkohol), Dehydratat. 2 2490.

Phenyl-diphenylyl-4-keton (Phenyl-4-benzophenon), B. aus Phenyl-4-tetraphenyläthylen, Synth. aus Benzoylchlorid u. Diphenyl, E., Überf. in d. Chlorid u. Kondensat. mit Diphenylmethan 3 2943.

$C_{19}H_{14}O_2$ Phenyl-9-oxy-3-xanthen, B., E., A., Methylier., Benzoylier. 2 1206, 1211.

$C_{19}H_{14}O_3$ Benzochinon-1.4-[di-*p*-oxyphenyl-methid]-1 (Aurin). — Hyperchlorat, B., E., A. 1 184.

19 III

$C_{19}H_{20}O_4N_2$ Bis-α,δ-[benzoyl-amino]-n-valeriansäure (Ornithursäure), Verseif. zu d. isomer. Benzoyl-ornithinen 1 645.
Strychninolon-hydrat No. I, B., E.; A. d. Hydrochlorids 2 2426.
Strychninolon-hydrat No. II; B., E., A. 2 2427.

$C_{19}H_{21}O_3N$ Thebain, B. von Pyren aus — bzw. Thebenol; Konstitut. 2 2128; Einw. von H_2O_2 auf Morphin, — u. der. Äther; Überf. in u. Rückbild. aus d. —-*N*-oxyd 3 3310.

$C_{19}H_{21}O_4N$ Thebain-*N*-oxyd, B. aus u. Überf. in Thebain, E.; A. d. Hydrochlorids, physiolog. Wirk. 3 3311.

$C_{19}H_{22}ON_2$ Cinchonin, Zusammenhang zwisch. Stärke u. Wirk. d. Säuren bei d. Umlager. von — in Cinchotoxin 3 3308; Bestimm. d. akt. Wasserstoffs mit CH_3.MgJ 3 3591. — Hyperchlorat, B., E., A. 3 2628.
Cinchonidin (Cinchotoxin, Cinchonicin), Zusammenhang zwisch. Stärke u. Wirk. d. Säuren bei d. Umlager. von Cinchonin in — 3 3308; Bestimm. d. akt. Wasserstoffs mit CH_3.MgJ 3 3591.

$C_{19}H_{23}O_3N$ Morphin-äthyläther (Dionin), Einw. von H_2O_2 3 3313.

$C_{19}H_{23}O_4N$ [Morphin-äthyläther]-*N*-oxyd (Dionin-oxyd), B., E., A. 3 3313.

$C_{19}H_{23}O_6Br_3$ Verb. $C_{19}H_{23}O_6Br_3$, B. aus Tris-[trimethoxy-2.4.5-phenyl]-methan, E., A., Konstitut., Spalt. in Asarylaldehyd in Trimethoxy-1.2.4-brom-5-benzol, Überf. in Bis-[trimethoxy-2.4.5-phenyl]-acetonitril 3 2679.

$C_{19}H_{24}ON_2$ Benzoesäure-[ε-(methyl-phenyl-amino)-n-amyl]-amid (*N*-Methyl-*N*-phenyl-*N*'-benzoyl-pentamethylendiamin), B., E., Verseif. 3 2874.

$C_{19}H_{24}O_4N_4$ α-Rhodeohexose-phenylosazon, B, E. 1 488.
β-Rhodeohexose-phenylosazon, B., E. 1 488.

$C_{19}H_{24}O_5N_2$ *d*-Altrose-[phenyl-benzyl-hydrazon], B., E., A. 3 3144.

$C_{19}H_{25}ON$ *N*-Dibenzyl-piperidiumhydroxyd. — Bromid, B., E., A., Einw. von Ammoniak 2 2309, 2317.

$C_{19}H_{25}O_{10}N$ *N*-[Tetraacetyl-glykose]-pyridiniumhydroxyd, B., E. — Bromid, B., E., A., Überf. in d. Ferrocyanid 2 1750.

$C_{19}H_{26}O_2N_6$ Bis-[(α-äthyl-semicarbazino)-4-phenyl]-methan, B., E., A. 2 1504.

$C_{19}H_{26}O_8N_4$ [Methyl-phenyl-amino]-4-nitro-5-di-[n-propyl-oxy]-2.4-*cyclo*-hexen-5-dinitronsäure-1.3. — Dikaliumsalz (*N*-Methyl-pikryl-anilin-Dikalium-n-propylat), B., E., A. 2 1557.

$C_{19}H_{28}O_9N_4$ [Methyl-phenyl-amino]-4-triäthoxy-2.4.6-*cyclo*-hexantrinitronsäure-1.3.5. — Trikaliumsalz (*N*-Methyl-pikryl-anilin-Trikaliumäthylat), B., E., A. 2 1557.

$C_{19}H_{29}ON_3$ [Cinnamenyl-nonyl-keton]-semicarbazon, B., E., A. 2 1862.
Methyl-[α-benzal-nonyl]-[keton-semicarbazon], B., E., A. 2 1862.

$C_{19}H_{30}O_2N_2$ Trimethylen-bis-[dimethyl-phenyl-ammoniumhydroxyd]. — Dijodid, B., E., A. 3 2718.

$C_{19}H_{36}O_2Cl_2$ [β,β'-Dichlor-*i*-propylalkohol]-palmitat [β-Palmito-α,α'-dichlorhydrin), Einw. von $AgNO_2$ 2 1290.

— 19 IV —

$C_{19}H_{12}O_5N_2S$ [Benzoyl-2-phenyl]-[dinitro-2.4-phenyl]-sulfid, B., E., A. **1** 593.

$C_{19}H_{12}O_6N_3Cl$ Tris-[nitro-4-phenyl]-chlor-methan, B. aus d. Carbinol u. SO_2Cl_2 **3** 2945.

$C_{19}H_{17}O_3N_2Cl$ Strychninolon-chlorid. — Hydrat, B., E., A. **2** 2428.

$C_{19}H_{17}O_5N_3S$ [p-Aminobenzyl-4'-anilino]-2-nitro-5-benzol-sulfonsäure-1, B., E., A., Sulfier. **1** 737.

$C_{19}H_{19}O_4N_2Cl$ [Strychninolon-chlorid]-hydrat, B., E., A. **2** 2428.

$C_{19}H_{22}O_4N_4Br_2$ α-Rhodeohexose-[brom-4-phenylosazon], B., E. **1** 488. β-Rhodeohexose-[brom-4-phenylosazon], B., E. **1** 488.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{12}$ Perylen (Dinaphthylen-1.8.1'.8', B. aus Dinaphthyl-1.1', Naphthalin u. Diamino-1.8- bzw. Dijod-1.8-naphthalin, E., A., Mol.-Gew., Dibenzoylderiv. **2** 2202.

$C_{20}H_{14}$ Dinaphthyl-1.1, Überf. in Perylen **2** 2204.

$C_{20}H_{26}$ Di-p-cymyl, Photochem. B. aus p-Cymol, E., A. **2** 1536.

$C_{20}H_{34}$ Bis-hydrocamphyl-2.2' (Hydrodicamphen), B. bei d. Einw. von Chlor-ameisensäureester auf Hydropinen-magnesiumchlorid **3** 3439.

$C_{20}H_{42}$ Eikosan, Verh. beim Schmelz. **3** 3121 Anm. 1.

— 20 II

$C_{20}H_{12}O_2$ ([o-Oxy-phenyl)-9-fluoren-carbonsäure-9]-lacton, B., E., A. **2** 2499.

$C_{20}H_{12}O_3$ Phenoxy-1-anthrachinon, Einw. von Hydroxylamin **3** 3259.

$C_{20}H_{12}O_4$ Dioxy-1'.2'-[dinaphthyl-4.4'-chinon-1.2], B bei d. Einw. von Triphenylmethyl-magnesiumchlorid auf β-Naphthochinon, E. **2** 1299, 1303.

$C_{20}H_{12}O_5$ Fluorescein, Überf. in Schwefelfarbstoffe **3** 2925. — Na-Salz (Uranin), Verh. d. belichtet. Lsgg. geg. Stickstoff u. Sauerstoff **1** 167; geg. Luft u. Sauerstoff, sowie geg. Chloride u. Bromide **1** 952; vgl. dazu **1** 751. — Hyperchlorat, B., E. **1** 185.

$C_{20}H_{12}O_7$ Gallein. — Hyperchlorat, B, E., A. **1** 1082.

$C_{20}H_{14}O_2$ Benzochinon-1.4-[diphenyl-methid]-4-aldehyd-2 (Fuchson-aldehyd-3), B., E., A. **3** 3586.

$C_{20}H_{14}O_3$ [p-Oxy-phenyl]-9-fluoren-carbonsäure-9, B., E., A., Abspalt. von CO_2 u. CO **2** 2498.

$C_{20}H_{14}O_{11}$ Bis-[acetyl-oxy]-2.2'-[benzoesäure-anhydrid]-dicarbonsäure-3.3'. — Dimethylester, B., E., A. **3** 3486.

$C_{20}H_{14}N_2$ α-Diphenylen β-benzolazo-äthylen ([Benzolazo-methylen]-9-fluoren), B., E., A., Verh. geg. Brom **3** 2728.

$C_{20}H_{14}S$ Di-naphthyl-1-sulfid, B. von — u. Di-naphthyl-1-trisulfid aus d. Disulfid **2** 1876.

$C_{20}H_{14}S_2$ Di-naphthyl-1-disulfid, Verh. beim Erhitz. **2** 1876; B. bei d. elektrolyt. Redukt. d. Naphthalin-sulfonsäurechlorids-1 u. d. Oxydat. von Thionaphthol-1 **3** 3033.

Di-naphthyl-2-disulfid, B. bei d. elektrolyt. Redukt. d. Naphthalinsulfonsäurechlorids-2 u. d. Oxydat. von Thionaphthol-2, E. **3** 3034.

$C_{20}H_{15}ON$ Phenyl-[oxy-9-phenanthryl-10]-amin (Oxy-9-anilido-10-phenanthren), B., E., A. 1 791.
Dibenzoyl-[phenyl-imid] (Benzil-anil), B. aus Desoxybenzoin-anil, E., A., Mol.-Gew. 2 2561.
$C_{20}H_{15}ON_3$ Triphenyl-1.4.5-endoxy-3.5-[triazol-1.2.4-dihydrid-4.5], B., E., A. 3 3008.
Triphenyl-1.3.4-[triazol-1.2.4-on-5], B., E., A. 3 3011.
$C_{20}H_{15}OCl$ Triphenyl-[essigsäure-chlorid], Einw. von $C_6H_5.MgHlg$ u. $C_2H_5.MgJ$, sowie von Silber u. triphenyl-essigsaur. Silber 1 1137, 1141.
$C_{20}H_{15}O_2N$ Benzoesäure-[phenyl-benzoyl-amid] (*N*-Dibenzoyl-anilin), B. aus Benzanilid-imidchlorid, E., A. 1 889.
$C_{20}H_{15}O_2N_3$ [*o*,*p*-Diamino-anilino]-1-anthrachinon, B., E., A., Verschmelz. mit Schwefel 2 1732.
[*o*,*p*-Diamino-anilino]-2-anthrachinon, B., E., A., Verschmelz. mit Schwefel 2 1732.
$C_{20}H_{15}O_5N$ Diphenyl-2.6-methoxy-4-pyridin-dicarbonsäure-3.5, B., E., A., Ester 1 205.
Methyl-1-diphenyl-2.6-pyridon-1.4-dicarbonsäure-3.5, B., E., A., Salze, Ester 1 204.
$C_{20}H_{15}N_2Br$ *N*-[Brom-4-phenyl]-*N'*-[β-diphenylen-vinyl]-hydrazin ([Formyl-9-fluoren]-[brom-4-phenylhydrazon]), B., E., A., Oxydat. 3 2729.
$C_{20}H_{16}O_2N_2$ Benzoesäure-[(benzoyl-amino)-2-anilid] (*N*,*N'*-Dibenzoyl-*o*-phenylendiamin), B. aus Oxbenzimidazol 3 3021.
$C_{20}H_{16}O_2N_4$ *N*,*N'*-Dibenzoyl-*N*-benzolazo-hydrazin, B., E., Spalt. 3 2910.
$C_{20}H_{16}O_6N_4$ Dibenzyl-[trinitro-2.4.6-phenyl]-amin, B., E., A., Verh. geg. Alkoholate 2 1561.
$C_{20}H_{17}ON$ Methyl-4-[benzoyl-amino]-2'-diphenyl, B., E., A. 3 2881.
Methyl-10-phenyl-9-acridol-9, Geschwindigk. d. B. aus Methyl-10-phenyl-9-acridiniumhydroxyd 3 2610.
Methyl-10-phenyl-9-acridiniumhydroxyd, Geschwindigk. d. Umlager. in Methyl-10-phenyl-9-acridol-9 3 2610.
Phenyl-[α-anilino-benzyl]-keton (Benzoin-anilid), Kondensat. mit Anilin 2 2276.
$C_{20}H_{17}O_2N$ Diphenyl-anilino-essigsäure, B. aus [Diphenyl-chlor-essigsäure]-anhydrid, E., Anilid 2 2472.
$C_{20}H_{17}O_3N$ [Diphenyl-oxy-methyl]-3-oxy-6-[benzaldehyd-oxim], B., E., A. 3 3585.
$C_{20}H_{20}O_2S_2$ *p*-Thio-kresochinon, Mol.-Gew., A. 3 2924.
$C_{20}H_{20}O_3N_6$ [(*p*-Toluolazo-4-oxy-5-triazol-1.2.3-yl-1)-acetyl]-glycin-[benzal-hydrazid], B., E., A. 2 2456.
$C_{20}H_{20}O_4N_6$ α,α'-Bis-benzolazo-β,β'-[hydrazo-crotonsäure]. — Diäthylester, B., E., A., Mol.-Gew., Spalt., Einw. von Phenyl- u. Benzoyl-hydrazin 3 2651.
$C_{20}H_{20}O_6Br_2$ [Trimethoxy-2.4.5-phenyl]-[β-(acetyloxy-2-phenyl)-α,β-dibrom-äthyl]-keton (Acetyloxy-2-trimethoxy-2'.4'.5'-chalkon-dibromid), B., E., A., Überf. in [Trimethoxy-2'.4'.5'-benzoyl]-2-cumaron 2 1968.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{20}O$ Diphenyl-[methyl-4-benzyl]-carbinol(?), Photochem. B. aus Benzophenon + *p*-Xylol, E., A. 2 1540.
Carbinol $C_{21}H_{20}O$, Photochem. B. aus Benzophenon + Äthyl-benzol, E., A., krystallograph. Untersuch. (Boeris), Spalt., Umwandl. in ein. Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{18}$ 2 1539.

$C_{21}H_{20}O_2$ Diphenyl-[dimethoxy-2.4-phenyl]-methan, B., E., A., 2 1211.

$C_{21}H_{20}O_3$ Diphenyl-[dimethoxy-2.4-phenyl]-carbinol, B., E., A., Spalt., Verseif., Redukt., Überf. in Phenyl-9-oxy-3-xanthen 2 1206, 1210.
Phenyl-[methoxy-2-phenyl]-[methoxy-4-phenyl]-carbinol, Verh. geg. $AlCl_3$ 2 1212.

$C_{21}H_{20}O_4$ Phenyl-bis-[oxy-4-methoxy-3-phenyl]-methan, B., E., A., Mol.-Gew. 1 950.

$C_{21}H_{20}O_6$ Bis-[oxy-4-methoxy-3-cinnamoyl]-methan (*α*,*ε*-Bis-[oxy-4-methoxy-3-benzal]-acetylaceton), Mögl. Ident. d. Curcumins mit — 2 2168.
Curcumin, Zur Kenntn. d. —; Vgl. mit d. Oxy-chalkonen aus Vanillin; Spalt. unt. B. von Ferulasäure u. Vanillinsäure; Formel; mög. Ident. mit *α*, *ε*-Bis-[oxy-4-methoxy-3-benzal]-acetylaceton; Einw. von Chlor-ameisensäureestern u. Hydroxylamin 2 2163.

$C_{21}H_{20}O_7$ [Methoxy-4-(acetyl-oxy)-2-phenyl]-[methoxy-3-(acetyl-oxy)-4-styryl]-keton (Dimethoxy-4'.3.-diacetyloxy-2'.4-chalkon), B., E., A. 2 2164.

$C_{21}H_{20}N_2$ Dimethylamino-1-[(diphenyl-methylen)-amino]-4-benzol (Benzophenon-[dimethylamino-4-phenyl]-imid), Darst., E. 1 563.
Benzaldehyd-[(*α*,*β*-diphenyl-äthyl)-hydrazon], B., E., A., Mol.-Gew., Einw. von Benzoylchlorid 1 747.

$C_{21}H_{21}N$ Tris-[methyl-4-phenyl]-amin, Verh. geg. Brom; Rückbild. aus d. —-tribromid; Verb. mit $SbCl_5$ 1 700, 703. — Hyperchlorat, B., E., A. 1 1085.

$C_{21}H_{26}N_2$ [Piperidino-methyl]-1-[*o*-xylylenimino-methyl]-2-benzol (*N*-Pentamethylen-*N'*-*o*-xylylen-xylylendiamin-1.2), B., E., A. 2 2308, 2316.
n-Propyl-[*i*-propyl-4-cinnamenyl]-[keton-phenylhydrazon], B., E. 1 657.

$C_{21}H_{30}O_9$ Antiarin (nach Seligmann), Aufstell. d. Formel $C_{27}H_{42}O_{10}$ für *α*- u. $C_{27[28]}H_{38}O_{10}$ für *β*-— 3 3579.

$C_{21}H_{32}O$ Nonyl-[*i*-propyl-4-cinnamenyl]-keton, B., E., A. 2 1864.

$C_{21}H_{42}O_4$ Glycerin-*α*-stearat (Stearin), Verh. beim Schmelz. 3 3121 Anm. 1.

21 III

$C_{21}H_{10}O_3S$ Anthrachinon-thioxanthon-1.2, B., E., A., Einw. von Hydrazin 1 589.

$C_{21}H_{11}O_3N$ Anthrachinon-acridon-1.2, B., E., A. 1 588.
Anthrachinon-acridon-2.1, B., E., A. 1 588.

$C_{21}H_{15}O_2N_2Cl_3$ [Chlor-4-phenyl]-[chlor-4-cinnamenyl]-[nitro-4-anilino]-chlor-methan, B., E., A., Verseif., Abspalt. von HCl **1** 594, 600.

$C_{21}H_{15}O_4NS$ [*p*-Toluolsulfonyl-amino]-1-anthrachinon, B., E., A. **1** 537.

$C_{21}H_{18}O_2N_2S$ Methyl-5-bis-[benzoyl-amino]-2.4-thiophenol, B., E. d. Na-Salz.: Einw. von Pikrylchlorid **1** 928, 930.

$C_{21}H_{18}O_3NBr_3$ Tris-[methoxy-4-brom-2(?)-phenyl]-amin, B., E, A. **1** 706.

$C_{21}H_{19}O_6N_2Br$ Brom-strychninonsäure, B., E., A. **2** 2364, 2373.

$C_{21}H_{19}O_6N_3S$ *i*-Nitro-strychnin-sulfonsäure-anhydrid (?). — Hydrochlorid, B., E., A., Aufspalt. **2** 2363, 2371.

$C_{21}H_{20}O_4N_2S$ *i*-Strychnin-sulfonsäure-anhydrid (?). — Hydrochlorid, B., E., A., Aufspalt. **2** 2363, 2370.

$C_{21}H_{20}O_6N_2S_2$ [Methyl-4-nitro-2-phenyl]-bis-*p*-toluolsulfonyl-amin, B., E., A., Redukt. **3** 2699.

$C_{21}H_{21}O_2N_2Br$ Brom-strychnin, Strychnos-Alkaloide. IX. Mitteil: Derivv. d. Strychnin-sulfonsäure I u. Oxydat. d. — **2** 2362, 2373.

$C_{21}H_{21}O_3NBr_3$ Tris-[methoxy-4-phenyl]-amin-tribromid, B., E., A., Redukt., Umlager. **1** 700, 705.

$C_{21}H_{21}O_7N_3S$ Nitro-strychnin-sulfonsäure No I, B., E., A, Redukt., Bromier., Einw. von HCl, Oxydat. **2** 2365.
i-Nitro-strychnin-sulfonsäure No. I, B., E., A. **2** 2363, 2372.

$C_{21}H_{21}O_8N_3S$ Nitro-strychnin-*N*-oxyd-sulfonsäure No. I, B., E., A. **2** 2373.

$C_{21}H_{22}O_4N_2S_2$ Methyl-1-amino-3-[di-*p*-toluolsulfonyl-amino]-4-benzol, B., E., A., Diazotier. **3** 2699.

$C_{21}H_{22}O_5N_2S$ Strychnin-sulfonsäure No. I, Strychnos-Alkaloide. IX. Mitteil.: Derivv. d. — u. Oxydat. d. Brom-strychnins; Einw. von Halogenen, Salpeter- u. Salzsäure; Oxydat. **2** 2362.
i-Strychnin-sulfonsäure No. I (?), B., E., A. **2** 2363, 2371.

$C_{21}H_{22}O_6N_2S$ Strychnin-*N*-oxyd-sulfonsäure No. I, B., E., A., Redukt. **2** 2363, 2372.

$C_{21}H_{23}O_5N_3S$ Amino-strychnin-sulfonsäure No. I, B., E., A., Hydrochlorid, Oxydat. **2** 2365.

$C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$ Nitro-[Bis-desmethyl-brucin]-hydrat(-Kakothelin)-sulfonsäure, Verh. geg. SO_2 **1** 1048.

— 21 V —

$C_{21}H_{20}O_5N_2Cl_2S$ Dichlor-strychnin-sulfonsäure No. I, B., E., A. **2** 2370.

$C_{21}H_{20}O_6N_3ClS$ Verb. $C_{21}H_{20}O_6N_3ClS$ (*i*-Nitro-strychnin-sulfonsäure-anhydrid-hydrochlorid No. I) (?), B., E, A., Aufspalt. **2** 2363, 2371.

$C_{21}H_{20}O_7N_3BrS$ Nitro-brom-strychnin-sulfonsäure No. I, B, E., A. **2** 2369.

$C_{21}H_{21}O_4N_2ClS$ Verb. $C_{21}H_{21}O_4N_2ClS$ (*i*-Strychnin-sulfonsäure-anhydrid-hydrochlorid?), B., E., A., Aufspalt. **2** 2363, 2370.

$C_{21}H_{21}O_5N_2ClS$ Chlor-strychnin-sulfonsäure No. I, B., E., A. **2** 2369.

$C_{21}H_{21}O_5N_2BrS$ Brom-strychnin-sulfonsäure No. I, B., E., A., Nitrier. **2** 2367.

C_{22} - Gruppe.

22 IV

C_{23}-Gruppe.

23 II

$C_{23}H_{24}N_2$ *N,N'*-Methylen-*N,N'*-di-[methyl-2-phenyl]-o-xylylen-diamin, B, E., A. **2** 2306, 2314.

$C_{23}H_{26}O$ Di-*n*-hendecyl-keton (Lauron), Verh. beim Schmelz. **3** 3121 Anm. 1.

$C_{23}H_{38}O$ [Methyl-4-phenyl]-pentadecyl-keton, Verh. beim Schmelz. **3** 3121 Anm. 1.

23 III

$C_{23}H_{12}O_5S_3$ Dibenzoyl-2.5-dioxy-3.4-[thio-8-pyron-7-dithiophen], B., E., A. **2** 1266.

$C_{23}H_{16}O_3S_2$ Phenacyliden-[methylendimercaptan-dibenzoat] (?), B., E., A. **2** 1257.

$C_{23}H_{16}O_7S_3$ Bis-phenacylthio-2.6-[thio-1-pyron-4]-dicarbonsäure-3.5. — Diäthylester, B., E., A., Uberf. in Dibenzoyl-2.5-dioxy-3.4-(thio-8-pyron-7-dithiophen] **2** 1266.

$C_{23}H_{18}O_3N_2$ [Nitro-4-cinnamenyl]-[(o-xylylen-amino)-4-phenyl]-keton ([*p*-(Nitro-4-benzal-aceto)-phenyl]-2-[*i*-indol-dihydrid-1.3]), B., E., A. **2** 2311.

$C_{23}H_{19}ON$ Cinnamenyl-[(o-xylylen-amino)-4-phenyl]-keton ([*p*-(Benzal-aceto)-phenyl]-2-[*i*-indol-dihydrid-1 3]), B., E., A. **2** 2311.

$C_{23}H_{19}O_9N$ Bis-[*m*-methoxy-*p*-(carboxyl-oxy) styryl]-3.5-*i*-oxazol. — Diäthylester, B., E., A. **2** 2170.

$C_{23}H_{20}OS_2$ Phenacyliden-[methylendimercaptan-dibenzyläther](?), B., E., A., Mol.-Gew. **2** 1256.

$C_{23}H_{20}O_4N_8$ Malonyl-1.1'-bis-[methyl-3-benzolazo-4-pyrazolon-5], B., E., A., Spalt. **1** 236, 241.

$C_{23}H_{21}O_2N_2$ [Methoxy-4-benzaldehyd]-[*β*-phenyl-*α*-(methoxy-4-phenyl)-äthyl]-hydrazon, B., E., A., Mol.-Gew., Spalt. zweier stereoisom. — **1** 749.

$C_{23}H_{24}O_6N_8$ Bis-[*α*-benzolazo-*β*-oxo-*n*-buttersäure]-[malonyl-dihydrazid] — Diäthylester, Bildd., E, A., Nebenprodd. d. Darst., Einw. von Diazoniumsalzen, Spaltt, Redukt. **1** 234, 240.

$C_{23}H_{26}ON_2$ [Dimethyl-amino]-4-fuchson-dimethylimoniumhydroxyd. — Chlorid (Malachitgrün), Verb. d. belichtet. Lsg. geg. Stickstoff u. Sauerstoff **1** 167; vgl. dazu **1** 751; vgl. auch **1** 951; B. aus Benzaldehyd u. *N*-Dimethyl-anilin bei Ggw. von Metaphosphorsäure äthylester **2** 1860. — Hyperchlorat, B., E. **3** 2627.

$C_{23}H_{26}O_4N_2$ Brucin, Einw. von HNO_3; Formel d. Kakothelins; Nachweis d. HNO_3 mit — **1** 1042; Verh. geg. $CH_3.MgJ$ **3** 3591. — Hyperchlorat, B., E., A. **3** 2628. — Verb. mit Plato-semi-pyridin-ammin-chlorosulfit, B., E. **3** 2772.

$C_{23}H_{27}O_7N_3$ Nitro-brucin-hydrat, Ident. mit Kakothelin **1** 1049.

$C_{23}H_{27}O_8N$ Gnoskopin-(*racem.* Narkotin-)methylhydroxyd. — Jodid, Darst., E., Überf. in d. Brom-camphersulfonat u. Zerleg. d. letzter. **1** 802.

$C_{23}H_{32}N_2S$ *N,N'*-Di-*i*-amyl-*N,N'*-diphenyl-thioharnstoff (von Christomano), Erkenn. als *N*-*i*-Amyl-*N,N'*-diphenyl-thioharnstoff **3** 2972.

23 IV

$C_{23}H_{19}O_2NS$ Phenacyliden-[phenacyl-anilino]-methylmercaptan B., E., A. **2** 1258.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{17}ON_3$ Phenyl-12-amino-2-[pheno-acenaphthazoniumhydroxyd-12], B., E., A. von Salzen; Acetylier. 1 443.

$C_{24}H_{19}ON_3$ Bis-anilino-2.5-benzochinon-1.4-[phenyl-imid]-4, B. aus Bis-anilino-2.5-benzochinon-1.4-imid-4, E., A. 2 2593; B. bei d. Einw. von Hämin auf Anilin; Erkenn. d. »Anhydro-hämaterinsäure-äthylesters« als — E., A. 3 2962.

Oxy-4-benzochinon-1.2-[phenyl-imid]-1-[diphenyl-hydrazon]-2, B., E., A. d. Hydrochlorids, Bestimm. d. Oxydat.-Wert., Redukt., Spalt. 3 3262, 3270.

Verb. $C_{24}H_{19}ON_3$ (aus Anilin u. Sulfomonopersäure), Auffass. als Bis-anilino-2.5-benzochinon-1 4-imid-4 2 2590.

$C_{24}H_{20}O_6N_2$ Bis-[acetyl-amino]-1.3-bis-[benzoyl-oxy]-4.6-benzol, B., E, A. 2 2585

$C_{24}H_{21}ON$ [Triphenyl-methyl]-1-pyridiniumhydroxyd. — Bromid, B., E., A., Leitfähigk. 1 337.

$C_{24}H_{21}ON_3$ *N,N* Diphenyl-*N'*-[anilino-2-oxy-5-phenyl]-hydrazin, B., Oxydat. zum Oxy-4-benzochinon-1.2-[phenyl-imid]-1-[diphenyl-hydrazon]-2 3 3262, 3269.

$C_{24}H_{21}O_3N$ α,δ-Diphenyl-β-[benzoyl-amino]-γ-butylen α-carbonsäure (α-Phenyl-β-cinnamenyl-β-[benzoyl-amino]-propionsäure), B., E., A. 3 2674.

$C_{24}H_{25}O_2N$ Hydropinyl-2-β-naphthocinchoninsäure-4, B, E., A. 3 3438.

$C_{24}H_{28}O_4N_2$ [Fenchon-hydrat]-bis-phenylcarbaminat, B., E., A. 2 1348.

$C_{24}H_{38}O_9N_4$ Anilino-4-tris-[*i*-butyl-oxy]-2.4.6-*cyclo*-hexan-trinitronsäure-1.3.5. — Trikaliumsalz (Pikryl anilin-Trikalium-*i*-butylat), B, E., A. 2 1557.

24 IV

$C_{24}H_{15}ON_2Cl$ Phenyl-12-chlor-3-[pheno-acenaphthazoniumhydroxyd-12], B., E., A. d. Nitrats u. Methyläthers; Vergl. mit Chlor-3-flavindulin 1 442.

$C_{24}H_{22}O_3N_4S$ Methyl-6-bis-[acetyl-amino]-2.4-[benzoyl-amino]-7-diphenothiazin, B., E., A., Einw. von Anilin 1 929, 933.

$C_{24}H_{24}O_3N_3As$ Tris-[acetylamino-4-phenyl]-arsin, B., E., A., Oxydat. 1 924.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{19}$ Bis-phenyl-diphenylyl-methyl, B. aus Bis-phenyl-diphenylyl-methan + -methylchlorid bzw. aus α,α,β,β-Tetraphenyl-α,β-diphenylyl-äthan 3 3544.

$C_{25}H_{20}$ Bis-phenyl-diphenylyl-methan, Einw. auf Bis-phenyl-diphenylyl-methylchlorid 3 3544.

Tetraphenyl-methan, Verteil. d. Valenz-Einheiten beim Triphenyl-methan u. — 1 1155.

25 II

$C_{25}H_{18}O_5$ Zimtsäure-[(cinnamoyl-oxy)-2-benzoesäure]-anhydrid, B., E., A., Spalt. 3 2994.

$C_{25}H_{32}O_5N_4$ Bis-[α,α'-dimethyl-β,β-di-(α-acetonyl-äthyliden)-hydrazino-4-phenyl]-methan, B., E., A. 2 1496.

$C_{25}H_{36}O_8N_4$ *l*-Arabinose-bis-[diphenylmethan-di-α-methylhydrazon-4.4'] 2 1502.

$C_{25}H_{36}O_{10}N_4$ Traubenzucker-[diphenylmethan-dihydrazon-4.4'], B., E., A. 2 2336.

— 25 IV —

$C_{25}H_{20}O_{10}N_4S_2$ Bis-[(*p*-nitro-*o*-sulfonsäure-anilino)-4-phenyl]-methan, B., E., A. d. K-Salz, Abspalt. d. Sulfonsäure-Rest, Redukt. 1 736.

$C_{25}H_{24}O_6N_4S_2$ Bis-[(*p*-amino-*o*-sulfonsäure-anilino)-4-phenyl]-methan, B., E., A. 1 737.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{16}$ Bis-diphenylen-äthylen (Di-biphenylen-äthen), B. aus Fluorenon-oxim 2 2492; vgl. 3 2778; B. aus Dichlor-9.9-fluoren, E., A. 2 1799; B. aus Fluorenon-dichlorid u. Metallen, Einw. von SO_2Cl_2 3 2948.

$C_{26}H_{18}$ Bis-diphenylen-äthan, B. aus Bis-diphenylen-bernsteinaldehyd, E., A. 3 2734.

Diphenyl-9.10-phenanthren, B. aus Tetraphenyl-äthylendichlorid u. Benzol (+ $AlCl_3$), E., A., Hydrochlorid 1 1154, 1160; B. von — u. Tetrachlor-— aus Tetrakis-[chlor-4-phenyl]-äthylendichlorid, Oxydat. 3 2944, 2955.

$C_{26}H_{20}$ Tetraphenyl-äthylen, B. aus d. —-dichlorid, E., A., Mol.-Gew. 1 1159; B. aus Benzophenon-dibromid bzw. -dichlorid u. NaJ in Aceton, E.; Identifizier. dch. Addit. von Chlor, Rückbild. aus d. Dichlorid 2 1530, 1533; Verh. geg. Halogene u. Sulfurylchlorid; Überf. in u. Bild. aus d. Dichlorid; Entsteh. aus Benzophenon-dichlorid u. -dibromid; Verh. geg. Brom; Darst. 3 2942, 2946, 2949, 2958; B. aus Pentaphenyl-äthan bzw. Diphenylmethyl, E., A. 3 3543.

$C_{26}H_{22}$ α,α,β,β-Tetraphenyl-äthan, B. aus Benzaldehyd-[diphenylmethylhydrazon], E. 1 745; Verh. geg. Sulfurylchlorid; Darst. 3 2945, 2959; B. von Triphenyl- u. Diphenyl-methyl aus Pentaphenyl-äthan; Polymerisat. d. $(C_6H_5)_2CH.$ zu —, E., A. 3 3543.

— 26 II —

$C_{26}H_{14}Cl_4$ Tetrachlor ?-diphenyl-9.10-phenanthren, B., E., A. 3 2944, 2955.

$C_{26}H_{16}O$ Bis-diphenylen-äthylenoxyd, Erkenn. d. »—« von Gräbe u. Stindt als Diphenylen-9-phenanthron-10 (Klinger u. Lonnes) 2 2493.

Diphenylen-9-oxo-10-[phenanthren-dihydrid-9.10], Ident. d. »Bis-diphenylen-äthylenoxyds« mit —; B. aus Fluorenon-oxim, E., A. 2 2492; vgl. 3 2778.

$C_{26}H_{16}Cl_2$ α,β-Bis-diphenylen-α,β-dichlor-äthan, B., E., A., Mol.-Gew. 2 1800; B. aus Fluorenon-dichlorid + Hg u. aus Bis-diphenylen-äthylen + SO_2Cl_2, E. 3 2949.

$C_{26}H_{16}Cl_4$ α,β-Bis-[chlor-2-phenyl]-bis-[chlor-4-phenyl]-äthylen, B. aus Dichlor-2.4'-benzophenon-dichlorid 3 2941.

α,α,β,β-Tetrakis-[chlor-4-phenyl]-äthylen, B. aus Dichlor-4.4'-benzophenon-dichlorid, E., A., Addit. von Chlor 3 2941, 2947.

C_{27}-Gruppe.

C_{28} - Gruppe.

C_{31}-Gruppe.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{22}$ Dimethyl-4.4'-pyranthren, B., E., A. **1** 356.

$C_{32}H_{24}$ Triphenyl-diphenylyl-4-äthylen (Phenyl-4-tetraphenyl-äthylen), B. aus Tetraphenyl-äthylendichlorid u. $C_6H_5.MgBr$; Oxydat. zu Phenyl-4-benzophenon u. Synth. aus letzter., E., A, Nitrier., Verb. mit SO_2Cl_2 **3** 2948, 2955, 2957.

$C_{32}H_{26}$ Pentaphenyl-äthan, Vergl. mit Triphenylmethyl; B. bei der Einw. von Zink auf Triphenyl-chlor- + Diphenyl brom-methan, Verh. geg. Sulfurylchlorid **3** 2945; Dissoziat. unt. Bild. von Triphenyl- u. Diphenyl-methyl; Polymerisat. d. letzter. zu *symm.* Tetraphenyl-äthan **3** 3542.

$C_{32}H_{66}$ Dotriakontan, Verh. beim Schmelz. **3** 3121 Anm. 1.

32 II

$C_{32}H_{18}O_2$ Dimethyl-4.4'-pyranthron, B., E., A., Redukt. **1** 355; neue Synth. d. —, E., A. **1** 512, 518.

$C_{32}H_{20}O_4$ [Di acetyloxy]-10.10'-(*ms*-) benzdianthren-1.9.1'.9' (Diacetyl-[*ms*-benzdianthron-dihydrid]), B, E., A., Verseif. **2** 1746.

$C_{32}H_{20}N_2$ Bis-[(diphenylen-methylen)-amino]-1.4-benzol, B., E., A. **2** 2480.

$C_{32}H_{22}O_4$ Tetramethyl-2.4.2'.4'-dianthrachinonyl-1 1', B aus Dimethyl-1.3-jod-4-anthrachinon, E., A., Überf. in Dimethyl-4.4'-pyranthron **1** 855; B. aus Tetramethyl-2.4.2'.4'-diphenyl-1.1'-diphthaloylsäure-5.5', E., A. **1** 518.

$C_{32}H_{22}O_7$ [(Cinnamoyl-oxy)2--benzoesäure]-anhydrid, B., E., A. **3** 2993.

$C_{32}H_{24}O$ Dehydro [pentaphenyl-äthylalkohol], B., E., A., Mol.-Gew., Konstitut., Umwandl. in *i*-—, Oxydat. **1** 1146, 1150.

i-Dehydro-[pentaphenyl-äthylalkohol], B., E., A., Mol.-Gew. **1** 1147, 1151.

$C_{32}H_{24}O_5$ Tetramethyl-2.4.2'.4'-phthalyl-5.5'-diphenyl-phthaloylsäure-3, B., E., A, Einw. von H_2SO_4 **1** 516.

$C_{32}H_{24}N_2$ Bis-[(diphenyl-methylen)-amino]-1.4-benzol, B., E., A., Mol.-Gew., **2** 2478.

$C_{32}H_{26}O$ Pentaphenyl-äthylalkohol, B., E., A., Mol.-Gew., Spalt. unt. B. von Triphenyl-methan, Überf. in Dehydro- u. *i*-Dehydro-—, Verb. mit HBr, Verh. geg. Amine u. Phenole, PCl_5, H_2SO_4 u. Acetylchlorid **1** 1145, 1148.

$C_{32}H_{26}O_6$ Tetramethyl-2.4.2'.4'-diphenyl-diphthaloylsäure-3.3', B., E., A., Trenn. von Isomer., Disulfonsäure **1** 515.

Tetramethyl-2.4.2'.4'-diphenyl-diphthaloylsäure-5.5', B., E, A., Trenn. von Isomer., Überf. in Tetramethyl-2.4.2'.4'-dianthrachinonyl-1.1' **1** 515, 518.

32 III

$C_{32}H_{20}O_8N_4$ Tris-[nitro-4-phenyl]-[nitro-4'-diphenylyl-4]-äthylen, B., E., A. **3** 2957.

$C_{32}H_{24}O_6N_4$ Flavindin (nach Girand), Ident. mit Chindolin-carbonsäure-10 **3** 3490; vgl. **3** 3512.

$C_{32}H_{26}O_{12}S_2$ Tetramethyl-2.4.2'.4'-diphenyl-diphthaloylsäure-3.3'-disulfonsäure-5.5', B., E., A. **1** 516.

$C_{32}H_{32}O_2N_2$ Bis-α,ζ-[phenyl-benzoyl-amino]-*n*-hexan (*N,N'*-Diphenyl-*N,N'*-dibenzoyl-hexamethylendiamin), B., E., A. **3** 2860.

$C_{32}H_{34}O_6N_{10}$ Bis-[α-*p*-toluolazo-β-oxo-*n*-buttersäure]-[mesoxalyl-*p*-tolylhydrazon]-dihydrazid. — Diäthylester, B., E., A. **1** 237.

32 IV

$C_{32}H_{22}O_4N_4S$ Verb. $C_{32}H_{22}O_4N_4S$, B. aus *N,N'*-Dinitroso sulfanilid u. β-Naphthol, E. **3** 3303.

32 V

$C_{32}H_{20}O_4N_4Br_2S$ Verb. $C_{32}H_{20}O_4N_4Br_2S$, B. aus *N,N'*-Dinitroso dibrom-4.4'-sulfanilid u. β-Naphthol, E., A. **3** 3303.

C_{33}-Gruppe.

$C_{33}H_{68}$ Tritriakontan, Verh. beim Schmelz. **3** 3121 Anm. 1.

33 II

$C_{33}H_{42}N_2$ Methylen-6.6'-bis-[tetramethyl-1.1.3(?).9-(carbazol-tetrahydrid-1 2.3.4)], B., E, A. **2** 1499.

33 III

$C_{33}H_{27}O_6N_3$ Verb. $C_{33}H_{27}O_6N_3$, B. beim Benzoylier. von Amino-4-benzoesäure in Ggw. von Pyridin, E., A., Salze **2** 2577.

Verb. $C_{33}H_{27}O_6N_3$. B. beim Benzoylier. von Amino-3-benzoesäure in Ggw. Pyridin, E, A. **2** 2578.

$C_{33}H_{28}O_3N_2$ Diphenyl-[(bis-anilino-methyl)-3-oxy-4-phenyl]-essigsäure, B., E., A, CO-Abspalt. **3** 3583.

$C_{33}H_{36}O_2N_4$ Bis-[(α-äthyl-β-*p*-methoxybenzal-hydrazino)-4-phenyl]-methan, B., E., A. **2** 1504.

$C_{33}H_{38}O_4N_2$ Methylen-6.6'-bis-[trimethyl-1.3(?).9-(carbazol-tetrahydrid-1.2.3.4)-carbonsäure-2(?)], B., E., A. **2** 1499.

33 IV

$C_{33}H_{40}O_{11}NBrS$ Gnoskopin-[methyl-bromcamphersulfonat], B, E., Zerleg. **1** 804.

Narkotin-[methyl-bromcamphersulfonat], B., E., A. **1** 803.

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{20}O_2$ Dibenzoyl-perylen, B., E., A. **2** 2208.

$C_{34}H_{28}O_2$ Diphenyl-1.3-dicinnamoyl-2.4-*cyclo*-butan (*dimol.* Dibenzal-aceton), B., E., A., Mol.-Gew., Oxydat. **3** 2744.

34 III

$C_{34}H_{25}O_3N$ Tetraphenyl-diglykolsäure-anil(?), B., E., A. **2** 2472.

$C_{34}H_{32}O_5N_4$ Anhydro-hämaterinsäure. — Äthylester (B. **40**, 2021 [1907]), B. aus Mörner-Hämin u. Acethämin; chem. Natur **1** 370, **3** 2962.

$C_{34}H_{34}O_4N_4$ Hämaterinsäure, Erkenn. d. »Anhydro- — -äthylesters« (aus Hämin u. Anilin) als Dianilino-2 5-benzochinon-1.4-anil-4 **3** 2962; vgl. auch **1** 370.

$C_{34}H_{38}O_{13}N_4$ Verb. $C_{34}H_{38}O_{13}N_4$, B. aus Morphin *N*-oxyd-Nitrat, E., A. **3** 3312.

34 IV

34 V

C_{35}-Gruppe.

35 III

35 IV

C_{36}-Gruppe.

36 III

36 V

C_{37}-Gruppe.

C_{38}-Gruppe.

C_{39}-Gruppe.

C_{40}-Gruppe.

C_{42}-Gruppe.

42 III

$C_{42}H_{22}O_4Br_2$ Di-[*p*-brombenzoyl-oxy]-10.10'-*ms*-benzdianthren-1.9.1'.9' (Di-*p*-brombenzoyl-*ms*-benzdianthron-dihydrid), B., E., A., **2** 1737, 1744.

$C_{42}H_{32}O_6N_2$ Diphenyl-[aldehydo-3-oxy-4-phenyl]-essigsäure-azin, B., E., A., Na-Salz **3** 3582.

$C_{42}H_{38}O_{10}N_4$ Verb. aus Benzochinon-1.4 u. Phenylendiamin-1.4 (von Schlenk), Konstitut. **3** 3609.

42 IV

$C_{42}H_{34}O_4N_4S_2$ Di-[methyl-5-bis-(benzoyl-amino)-2.4-phenyl]-disulfid, Einw. von Na_2S **1** 930.

$C_{42}H_{42}O_{10}N_6S_2$ Azo-strychnin-sulfonsäure No. I, B., E., A., Hydrat **2** 2366.

C_{43}-Gruppe.

$C_{43}H_{42}O_4N_2$ Methylen-6.6'-bis-[methyl-9-phenyl-1(?)-(carbazol-tetrahydrid-1.2.3.4)-essigsäure-3(?)], B., E., A. **2** 1500.

C_{44}-Gruppe.

$C_{44}H_{34}O_2$ Bis-[triphenylmethyl-oxy]-1.4-benzol (Hydrochinon-bis-triphenylmethyläther), Bildd., E., A., Spalt. **2** 1298.

44 III

$C_{44}H_{24}O_2Br_2$ Di-[*p*-brombenzoyl-oxy]-5.5-pyranthren, B., E., A. **1** 351.

C_{48}-Gruppe.

$C_{48}H_{28}O_{12}$ [Penta-benzoyloxy]-3.4.3'.4'.5'-diphenylmethylolid, B., E. **2** 2017.

$C_{48}H_{34}N_8$ Vierfach chinoid. Anilin-Schwarz (Oxydat.-Schwarz), Stufenweise Redukt.; Unterscheid. vom »dreifach chinoid. —« dch. HCl; katalyt. Beschleunig. d. Redukt. ander. Anilinschwarz-Sorten dch. Greensches —; Überf. in »hydrolysiert. —« **3** 2976, 2984.

$C_{48}H_{36}N_8$ Dreifach chinoid. Anilin-Schwarz (Dichromat-Schwarz), B. bei d. Einw. von Hyperphosphorsäure u. Hyperschwefelsäure-anhydrid auf Anilin bzw. Nitro-benzol **1** 1169; B. von Dianilino-2.5-benzochinon-1.4 u. — bei d. Oxydat. d. Anilins mit $FeCl_3$ **2** 2589; IV. Mitteil.: Stufenweise Redukt. verschied. —-Sorten, Unterscheid. von »vierfach chinoid. —« dch. HCl; Einw. von Phenylhydrazin-carbamat, Reoxydat. d. *leuko*-— zu —; Mol.-Gew. **3** 2976, 2983; B. bei d. Oxydat. d. Phenyl-[oxy-2-hexahydrobenzyl]-amins **3** 3400.

$C_{48}H_{42}N_8$ *leuko*-Anilinschwarz, B. aus drei- u. vierfach chinoid. Schwarz, Reoxydat. **3** 2976, 2987.

48 III

$C_{48}H_{38}ON_7$ Hydrolysiert. vierfach chinoid. Anilin-Schwarz, B., E., A., Bestimm. dch. Redukt. **3** 2978, 2986.

$C_{48}H_{35}ON_7$ Hydrolysiert. dreifach chinoid. Anilin-Schwarz, Bestimm. dch. Redukt. **3** 2978, 2984.

C_{49}-Gruppe.

$C_{49}H_{30}O_{14}$ *O*-Pentabenzoyl-digallussäure (aus Tannin), B., E., A. **1** 632.

C_{50}-Gruppe.

$C_{50}H_{34}$ Bis-α,β-diphenylen-bis-α,β-diphenylyl-äthan, Dissoziat. **2** 1756.

$C_{50}H_{38}$ $\alpha,\alpha,\beta,\beta$-Tetraphenyl-bis-$\alpha,\beta$-diphenylyl-äthan, Photochem. Bild. aus Diphenyl-diphenylyl-methan + -methylchlorid, Spalt. dch. HCl, Dissoziat. in Diphenyl-diphenylyl-methyl **3** 3544.

C_{52}-Gruppe.

$C_{52}H_{70}O_{35}$ [Tetradeca-acetyl]-tetrasacharid, B. aus Aceto-bromcellobiose, E., A., Verseif. **2** 2541.

[Tetradeca-acetyl]-tetrasacharid, B. aus Aceto-bromlactose, E., A., Verseif. **2** 2521, 2532.

C_{55}-Gruppe.

$C_{55}H_{94}O_{28}$ Digitonin, —, Digitogensäure u. ihr. Oxydat.-Prodd.; Abscheid. aus Digitalinum germanicum **3** 3562.

C_{56}-Gruppe.

$C_{56}H_{38}O_4N_8$ Tetra-*p*-toluidino-dinitroso-flavanthren, B., E., A. **1** 345.

1910.

Bibliothek

der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.*)

Katalog No. XXVI

in drei Abteilungen:

Abteilung I: Periodische Schriften.		Zuwachs im Jahre 1910.
» II: Lehrbücher und größere Werke.		
» III: Kürzere Abhandlungen: Dissertationen etc.		

I. Periodisch erscheinende Schriften.

Außer den Fortsetzungen von in früheren Katalogen angeführten Zeitschriften sind neu hinzugekommen:

Annales de Chimie analytique appliquée et Revue de Chimie analytique. Directeur C. Crinon. Tome 14. 1909. Paris.

Bulletin de la Société Chimique de Belgique. Bd. 28. 1909. Gand.

Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Tome 16. 1909. Paris.

Chemisch Weekblad. Orgaan van de Neederlandsche Chemische Vereeniging. 6. Jahrgg. 1909. Amsterdam.

Färber-Zeitung. Herausgeg. v. A. Lehne. Jahrgg. 1909.

Fortschritte der Chemie, Physik u physikal. Chemie. Neue Folge des Physikalisch-chemischen Zentralblatts. Hrsgg. von H. Großmann. Bd. 1 u. 2. 1909/10. Leipzig.

Gummi-Zeitung. Fachblatt f. d. Gummi-, Guttapercha-, Asbest- und Celluloid-Industrie. Bd. 24. 1909/10. Berlin.

Journal de Chimie Physique, Electrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stoechiométrie. Publié par Ph.-A. Guye. Tome 7. 1909. Genève, Paris.

Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. Organ d. Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern. Herausgeg. von H. Bunte. Bd. 52. 1909. München und Berlin.

Journal of Industrial and Engeneering Chemistry. Published by the American Chemical Society. Bd. 1. 1909. Easton, PA.

Koninglijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Bd. 18. (Mai 1909 bis April 1910) Amsterdam.

Metallurgie. Zeitschrift für die gesamte Hüttenkunde. Herausgeg. von W. Borchers und F. Wüst. 6. Jahrg. 1909. Halle a. S.

Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Herausgeg. von M. Bauer, E. Koken, Th. Liebisch. Bd. 1. 1910. Stuttgart.

Stahl und Eisen. Zeitschrift f. d. deutsche Eisenhüttenwesen. Redigiert von E. Schrödter u. W. Beumer. 29. Jahrgang. 1909. Düsseldorf.

---

*) Geschäftsordnung für die Bibliothek s. Seite 4054.

Kat.-Nummer.

Stazioni (Le) Sperimentali Agrarie Italiane. Herausgegeben von G. B. de Toni. Vol. 42—43. 1909—1910. Modena.

Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. Herausgeg. von R Escales. Bd. 4. 1909. München.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Herausgeg. von K. Schaum. Bd. 7—8. 1909—1910. Leipzig.

II. Lehrbücher und grössere Werke.

547. Abderhalden, E., Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. Bd. 1—4. Berlin und Wien 1910.

1806. Abegg, R., Handbuch der anorganischen Chemie. Bd. III^1, Leipzig 1908; III^2, Leipzig 1909; III^3, Leipzig 1907.

841. Abhandlungen aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig. Bd. 4. Veröffentlicht 1909, Leipzig 1910.

1985. Baur, E. Themen der physikalischen Chemie. Leipzig 1910.

817. Beckurts, H. Die Methoden der Maßanalyse. Unter Mitwirkung von O. Lüning. 1. Abt Braunschweig 1910.

892. Benedikt-Ulzer. Analyse der Fette und Wachsarten. 5. Auflage. Berlin 1908.

889. Böke, H. E. Übersicht der Mineralogie, Petrographie und Geologie der Kalisalzlagerstätten. Leipzig 1909.

815. Bugge, G. Strahlungserscheinungen, Ionen, Elektronen und Radioaktivität. Leipzig 1909.

846. Byk, A. Einführung in die kinetische Theorie der Gase. Bd. 1: Die idealen Gase. Leipzig und Berlin. 1910.

884. Cameron, A. T. Radiochemistry. London 1910.

1979. Dennstedt, M. Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse. 3. Auflage. Hamburg 1910

814. Eijkman, J. E. Tafeln zum Gebrauch bei der Bestimmung von Brechungsindices nach der Methode der konstanten Deviation von 40°. Groningen 1909.

1970. Erdmann, H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Auflage. Braunschweig 1910.

26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie. Herausgeg. von C. Hell und C. Häußermann. Lieferung 109. Braunschweig 1910.

1973. Ferreira da Silva, A. J. Marcelin Berthelot. A sua obra scientifica, a sua philosophia, o seu caracter. Lisboa 1910.

1974. Fresenius, H. Mineralwasser-Analysen. 1896—1910. Wiesbaden.

1987. Gedenkboek. Aangeboden aan J. M. van Bemmelen. Te Helder 1910.

1980. Geigel, R. Licht und Farbe. Leipzig 1910.

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie, herausgegeben von C. Friedheim, fortgesetzt von F. Peters. 7. Auflage. Lieferung 117—131. Heidelberg 1910.

1972. Goppelsröder, F Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen. Dresden 1910.

101. Groth, P. Chemische Krystallographie. Bd 3. Leipzig 1910.

848. Guareschi, I. Storia della Chimica. VIII. La Chimica in Italia dal 1750 al 1800. Turin 1909.

1975. Guttmann, O. Handbuch der Sprengarbeit. Braunschweig 1892.

1976. Guttmann, O. Schieß- und Sprengmittel. Braunschweig 1900.

1969. Heiduschka A. und Pfizenmaier, K. Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette. München 1910.

1742. Henglein, M. Lötrohr-Probierkunde (Samml. Göschen). Leipzig 1910.

808. Herzberg, W. Papierprüfung. 3. Auflage. Berlin 1907.

1982. Hinrichsen, F. W. und Memmler, R. Der Kautschuk und seine Prüfung. Leipzig 1910.

Kat.-Nummer.

887. Hjelt, Ed. und Tigerstedt, R. Johann Gadolin (1760—1852), in Memoriam. Leipzig 1910.

820. Hoffmann, M. K. Lexikon der anorganischen Verbindungen. Bd. I, Teil 1—5 und Bd. III, Teil 18—20. Leipzig 1910.

843. Holleman, A. F. Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Ein Beitrag zur Lösung des Substitutionsproblems in aromatischen Verbindungen. Leipzig 1910.

838. Jacksch, R. v. Die Vergiftungen Wien und Leipzig 1910

1990. Katalog der Bibliothek des Kaiserlichen Patentamtes. Berlin 1910.

197. Kayser, H. Handbuch der Spektroskopie. Bd. 5. Leipzig 1910.

1986. Klason Festschrift, Stockholm 1910.

1983. Krug, Th. Merkwürdige Beziehungen zwischen den Atomgewichten. Ein Beitrag zur Atomtheorie. Jena 1910.

1989. Landolt, H. Über die Erhaltung der Masse bei chemischen Umsetzungen. Berlin 1910.

1978. Leathes, J. B., The Fats. London 1910.

819. Löb, W. Grundzüge der Elektrochemie. 2. Auflage Leipzig 1910.

628. Lunge, G. Handbuch der Sodaindustrie und ihrer Nebenzweige. 3. Aufl. Bd. 2 u. 3. Braunschweig 1909.

1991. May, Richard, Beziehungen des Camphens zur Apocamphersäure. Berlin 1910.

849. Medicus, L. Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse. 14. und 15. Auflage. Tübingen 1910.

847. Meusel, E. Die Materie der chemischen Elemente und das Wesen der chemischen Reaktion. Leipzig 1910.

661 Meyer, V. und Jacobson, P. Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl., Bd I, 2. Teil, 2. Abteilung. Neu bearbeitet von P. Jacobson und R. Stelzner. Leipzig 1910.

842. Moore, F. J. Outlines of organic chemistry. New York 1910.

1996. Nathansohn, A. Der Stoffwechsel der Pflanzen. Leipzig 1910.

1995. Nernst, W. und Schönflies, A. Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. 6. Auflage. München und Berlin 1910.

885. Ohlmüller, W. und Spitta O. Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und Abwassers. Berlin 1910.

1977. Plimmer, R. H. A. Practical Physiological Chemistry. London 1910.

1034. Post, J. Chemisch-technische Analyse. 3. Aufl., herausgeg. von Neumann. 2. Bd. Braunschweig 1909.

1981. Reformatzky, S. N. Arbeiten aus dem Laboratorium für organische Chemie, 1891—1907. Herausgegeben von seinen Schülern. Kiew 1907.

1988. Reformatzky, S. N. Anfängerkursus der organischen Chemie. 10. Auflage. Kiew 1911. (Russisch)

821. Rengade, E. Analyse thermique et métallographie microscopique. Paris 1909.

816. Renker, M. Über Bestimmungsmethoden der Cellulose Berlin 1910.

844. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Lieferung 1—9. Hamburg und Leipzig 1910.

1066. Richter, V. v. Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 11. Auflage. Bearb. von Anschütz und Schröter. Bd. 1. Die Chemie der Fettkörper. Bonn 1909. — Bd. 2. Carbocyclische und heterocyclische Verbindungen. Bonn 1905.

778. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, begründet von F. B Ahrens, herausgegeben von W. Herz.

Bd. 15. Heft 2/3: Meyer, J. Die Allotropie der chemischen Elemente — Heft 4/6: Speter, M., Lavoisier und seine Vorläufer. — Heft 7: Nierenstein, M., Chemie der Gerbstoffe. — Heft 8/12: Walden, P., Die Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge.

Bd. 16, Heft 1/3: Beythien, A., Die Nahrungsmittelverfälschung, ihre Erkennung und Bekämpfung. Stuttgart 1910.

Kat.-Nummer.

994. Scheffler, W. Einrichtung von Fabriklaboratorien. Hannover 1910.

845. Scholtz, M Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie. Bd. I. Anorganischer Teil. Heidelberg 1910.

1984. Smith, A. und Haber, F. Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. 2. Auflage Karlsruhe 1910.

1992. Taschenbuch des Patentwesens. Amtliche Ausgabe. Berlin, Oktober 1910.

1994. Utz, F. Die Milch, ihre Untersuchung und Verwertung. Wien und Leipzig 1910.

1086. Verein deutscher Fabriken feuerfester Produkte. Bericht über die 29. und 30. ord. Hauptversamml. Berlin 1909 und 1910.

822. Wedekind, E. und Lewis, J. Neue Atomgewichtskurven. Stuttgart 1910.

585. Weyl, Th. Die Methoden der organischen Chemie. Bd. 2. Lieferung 6—10. Leipzig 1909 u 1910.

1971. Winkler, C. Praktische Übungen in der Maßanalyse. 4. Auflage, bearbeitet von O. Brunck. Leipzig 1910.

1993. Witt, Otto N und Lehmann, L. Chemische Technologie der Gespinstfasern. Bd. I. Geschichte der Textilindustrie, die Gespinstfasern und die Hilfsmittel ihrer Veredlung. Braunschweig 1910.

840. Wolff, J. Contribution à la connaissance de divers phenomènes oxydasiques naturels et artificiels. Laval 1910.

III. Kleinere Schriften, Dissertationen etc.

7779. André, Richard. Über die Konstitution der Amidophenolsulfonsäuren. III u. IV. Diss. Heidelberg 1909.

7780. Asmus, Carl. Magnetische Untersuchungen. Diss. Halle a. S. 1910.

7781. Baumann, Anton u. Gully, Eugen Die »freien Humussäuren« des Hochmoors. Stuttgart.

7782. Beckel, Aug. Beiträge zur Kenntnis des Lupanins. Diss. Marburg 1910.

7783. Beckenhaupt, C. Schwerkraft und Bewegungssystem von Erde und Mond. Rockenhausen (Pfalz).

7784. Bergakademie in Berlin. Bericht über den Festakt aus Anlaß des fünfzigjährigen Bestehens der Hochschule. Berlin 1910.

7785. Berlowitz, Max. Der Wärmedurchgang in Maischbottichen. München 1910.

7786. Bienkowski, Stanislaw von. Untersuchungen über Arbeitseignung und Leistungsfähigkeit der Arbeiterschaft eines großindustriellen Betriebes. Diss. Altenburg, S.-A. 1910.

7787. Birkenstock, Otto. Untersuchung der Kontinuität der Längsträger zweigleisiger Balkenbrücken. Diss. Berlin 1910.

7788. Blome, Herm Beiträge zur Konstitution der Thomasschlacke. Diss. Halle a. S. 1910.

7789. Böttcher, Curt. Photometrische Messungen an der gefärbten Bunsenflamme Diss. Weida i. Th 1909.

7790. Bosselmann, Hugo. Jodderivate der *N*-Alkylaldoxime. Diss Weida i. Th. 1910.

7791. Braun, Otto. Studien über Acetonaphthole. Diss Stuttgart 1910.

7792. Braunstein, A. Über die Schürmannsche Farbenreaktion bei Lues. Berlin.

7793. Breitwieser, Wilh. Halogenderivate des *p*-Xylenols. Diss. Marburg 1909

7794. Broca, André. The work of Henri Becquerel. Washington 1909.

7795. Bube, Kurt. Über Magnesiumammoniumphosphat. Diss. Wiesbaden 1910.

Kat.-Nummer.

7796. **Buber, Leopold.** Die galizisch-podolische Schwarzerde. Diss. Halle a. S. 1910.

7797. **Bümming, Gustav.** Über Ephedrin, Pseudoephedrin und verwandte Verbindungen. Diss. Marburg 1909.

7798. **Bureau of Standards.** Pyrometer testing and heat measurements. Washington 1910.

7799. **Burgers, George K.** The estimation of the temperature of copper by optical pyrometers. Washington 1909.

7800. **Cannizzaro, Stanislao.** La Scienza e la Scuola. Rom 1910.

7801. **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron A.-G.** Wohlfahrtseinrichtungen. Berlin 1908.

7802. **Chonowski, B. F.** Einige Umwandlungen der Ricinolsäure (Russisch). Kasan 1905.

7803. **Chrzanowski, Zieslaw von.** Geschwindigkeitsregelung der Dampffördermaschinen. Dülmen i. W. 1910.

7804. **Claus, Carl.** Der Umschlagverkehr in Baumaterialien auf den Berliner Wasserstraßen und die Zweckmäßigkeit der Verwendung mechanischer Entladevorrichtungen für den Ziegeltransport. Diss. Berlin 1909.

7805. **Cohn, P. u. Springer, L.** Die chemische Großindustrie. Wien 1908.

7806. **Coops, G. H.** Übersichtliche Darstellung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Groningen 1909.

7807. **Costachescu, N.** Fluosels de Vanadium. Jassy 1910.

7808. **Dale, H. H.** The action of extracts of the pituitary body. London 1909.

7809. **Dale, H. H. u. Laidlaw, P. P.** The action of an active principle from Apocynum. London 1909.

7810. **Dennstedt, M.** Chemisches Staatslaboratorium in Hamburg. Bericht für das Jahr 1909. Hamburg 1910.

7811. **Deutsche Bunsen-Gesellschaft.** Bericht über die 17. Hauptversammlung. 1910.

7812. **Deutscher Pomologen-Verein.** Veranstaltungen zur Förderung des heimischen Ostbaues und der heimischen Obstverwertung. Berlin 1910.

7813. **Dietrich, Heinrich.** Untersuchungen über die bei der Elektrolyse von Nickelsalzen auftretenden periodischen Erscheinungen. Diss. Münster i. W. 1910.

7814. **Dippel, Ernst.** Abhängigkeit der spezifischen Wärme gewisser Legierungen von der thermischen Vorgeschichte und ihr Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften bei Heusler'schen Legierungen. Diss. Marburg 1910.

7815. **Ebeling, Rudolf.** Über Metallbestimmungen mittels Alkali-Xanthogenaten. Diss. Marburg 1909.

7816. **Echtermeyer, Th.** Gartenbau auf Moorboden. Berlin 1911.

7817. **Ellon, Kurt.** Versuche zur Bestimmung der Strömung im Laufrad und Saugrohr einer Francis-Schnellläuferturbine. Diss. Berlin 1910.

7818. **Empson, John.** Versuche zur Darstellung von 2.3-Chinonen in der Reihe des Naphthalins und der des Azimidobenzols. Diss. Marburg 1910.

7819. **Engelhardt, Kurt Freiherr von.** Über ultraviolette Fluorescenz und chemische Konstitution bei cyclischen Verbindungen. Diss. Leipzig 1910.

7820. **Enkelstroth, Enno.** Über die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein. Diss. Halle a. S. 1910.

7821. **Erdmann, H. und Unruh, M.** Die Fixierung des Luftstickstoffes und ihre Bedeutung für Ackerbau und Industrie. Leipzig 1909.

7822. **Feder, Erich.** Beiträge zur Kenntnis der Basizität der Alkaloide, geprüft an ihrer Wirkung auf gewisse Oxydationsvorgänge. Diss. Straßburg i. E. 1904.

7823. **Flade, Friedr.** Über die Passivität bei Eisen, Nickel und Chrom. Habilitationsschrift. Marburg 1910.

Kat.-Nummer.

7824. Flade, Rudolf. Über Salze und Äther von Chinonoximen. Diss. Weida i. Th. 1909.

7825. Freeman, Daniel Linford. Untersuchungen über die Stromabildung der Xylaria Hypoxylon in künstlichen Kulturen. Diss. Halle a. S. 1910.

7826. Friedberg, Alex. Über synthetische Versuche mit α,β-ungesättigten Ketonen und über die Einwirkung von Dicyan auf Benzol und Aluminiumchlorid. Diss Halle a. S. 1909.

7827. Frölich, Ernst. Einfluß der Halogene und des CN-Radikals auf die krystallinisch-flüssigen Eigenschaften aromatischer Substanzen. Diss. Halle a. S. 1910.

7828. Gajewski, Fritz. Optische Untersuchungen über Diketohydrinden-Derivate und ihre Salze. Diss. Weida i. Th. 1910.

7829. Gebauer, Karl. Synthesen von Hydroxylderivaten und Carboxylderivaten des *p*-Aminodiphenylamins. Diss. Halle a. S. 1909.

7831. Gebhardt, Werner. Messung der Magnetisierbarkeit von Mangan. Diss. Marburg 1909.

7832. Geitmann, Hans. Die wirtschaftliche Bedeutung der deutschen Gaswerke. Diss. München 1910.

7833. Gerhardt, Walter. Beiträge zur Kenntnis der Acetate aromatischer Aldehyde, insbesondere des Benzaldehyds und des Phenylpropiolaldehyds. Diss. Bonn 1910.

7834. Göbel, O. Volkswirtschaft des Westbaikalischen Sibirien. Berlin 1910.

7835. Görner, Paul. Aromatische Nitroderivate, insbesondere Nitrophenole als Alkaloid-Fällungsmittel. Diss. Straßburg i. E. 1908.

7836. Grandmougin, E. u. Battegay, M. Tabellarische Übersicht der wichtigsten Küpenfarbstoffe. Gebweiler 1911

7837. Grube, Franz Beiträge zur Kenntnis des *o*-Amidobenzonitrils. Diss. Marburg 1909.

7838. Grünthal, Erich. I. Über die Friedel- und Craftssche Reaktion. — II. Beiträge zur Konstitution des Anthranils. Diss. Weida i. Th. 1910.

7839. Guttmann, Oscar. Twenty years' progress in explosives. Washington 1909.

7840. Haase, Paul. Pharmakognostisch-chemische Untersuchung der Ipomoea fistulosa Mart. Diss. Straßburg i. E. 1908.

7841. Häußler, Ewald. Beziehungen der atmosphärischen Isothermen zu der Massenerhebung der mitteldeutschen Gebirgsschwelle. Diss. Halle 1909.

7842. Hahn, Alfred. Beiträge zur Kenntnis der Mono- und Sesquiterpene. Diss. Weida i. Th. 1909.

7843. Hanslian, Rudolf. I. Über die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom. — II. Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem und siedendem Jod. Diss. Weida i. Th 1910.

7844. Hanßel, Hubert. Versuche an einer Dreifach-Expansions-Dampfmaschine. Diss. Berlin 1910.

7845. Haring, Kurt. Beiträge zur Ekullioskopie. Diss. Weida i. Th. 1910.

7846. Hartung, Kurt B. Über Farbänderungen infolge von Salzbildung bei Oximidoketonen und verwandten Oximen. Molekulargrößen von Salzen in Phenol. Diss. Weida i. Th. 1910.

7847. Heller, Wilhelm. Die historischen Merkmale der thüringischen und slavischen Holzarchitektur beim deutschen Bauernhaus. Breslau 1908.

7848. Henseler, Heinz. Über das spezifische Gewicht und die chemische Zusammensetzung der Knochensubstanz von Lauf- und Schrittpferden in ihrer Beziehung zur Knochenfestigkeit. Diss. Halle a. S. 1910.

7849. Hermsdorf, Albin. Studien über Jodlösungen. Diss. Weida i. Th. 1910.

7850. Hesius, Bruno. Die Restaktivität einiger Heilquellen. Diss. Halle a. S. 1910.

7851. Hochheim, Ernst. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Helium Diss. Marburg 1909.

Kat.-No

7852. Hochschild, Heinrich. Versuche über die Strömungsvorgänge in erweiterten und verengten Kanälen. Berlin 1910.

7853. Höniger, Walter. Ein Verfahren zur Ermittlung des Verlaufs der veränderlichen Stoßkraft bei Stauchversuchen. Diss. Berlin 1910.

7854. Höning, Karl. Untersuchung über die Bedingungen ruhigen Laufs von Drehgestellwagen für Schnellzüge. Diss. Berlin 1910.

7855. Hofmann, Albin. Elektrometrische Messungen harter Röntgenstrahlen. Diss. Halle a. S. 1910.

7856. Hofmann, O. K. Zur Kenntnis organischer Ammoniumsalze. Diss. Weida i. Th. 1910.

7857. Hunger, Paul. Über halbseitige Abkömmlinge der *asymm.* Dimethylbernsteinsäure. Diss. Bonn 1909.

7858. Hunt, Reid u. Seidell, Atherton. Thyreotropic iodine compounds. Washington 1910.

7859. Huth, Max Ed. I. Über den Einfluß ungleicher *para*-Substituenten auf den krystall.-flüssigen Zustand aromatischer Verbindungen. — II. Über Pleochroismus und Zirkularpolarisation flüssiger Krystalle. Diss. Halle a. S. 1909.

7860. Internationale Hygiene-Ausstellung. Offizielle Reden. Dresden 1910.

7861. Jörg, Paul. Untersuchungen über *p*-Aminothiophenol. Diss. Marburg 1910.

7862. Joly, John. Uranium and Geology. Washington 1909.

7863. Jurisch, Konrad W. Über Luftsalpeter. Leipzig 1910.

7864. Kais. Biolog. Anstalt für Land- u. Forstwirtschaft. Krankheiten und Beschädigungen der Kulturpflanzen im Jahre 1908. Berlin 1910.

7865. Kassel, Richard. Viscosität binärer Flüssigkeitsgemische. Diss. Wien 1910.

7866. Kellermann, Heinr. Über die Darstellung des metallischen Cers und seine Verbindungen mit Arsen und Antimon. Diss. Berlin 1910.

7867. Kellner, O. Untersuchungen über die Wirkung der Palmkernkuchen auf die Milchproduktion. Berlin 1911.

7868. Kesseler, Hans. Über Kondensation von *symm.* Dialkylacetondicarbonsäureestern zu Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureestern und deren Spaltungsprodukte. Diss. Bonn 1910.

7869. Keßler, Wilhelm. Die Brechung und Dispersion von Methan und Äthylen. Diss. Halle a. S. 1909.

7870. Klemm, Arno. Zur Kenntnis des »Caryophyllens« aus Nelkenstielöl. Diss. Weida i. Th. 1909.

7871. Klönne, Theodor. Verringerung der Selbstkosten in Adjustagen und Lagern von Stabeisenwalzwerken. Diss. Berlin 1910.

7872. Kloppe, Kurt. I. Beiträge zur Kenntnis des Phthalchlorids und Phthalglycylchlorids. — II. Über Versuche zur Auffindung optisch-isomerer *N*-Alkylaldoxime. Diss. Leipzig 1910.

7873. Knight, H. L., Pratt, H. A. u. Langworthy, C. F. Dietary studies in public institutions in Baltimore, Washington 1910.

7874. Koch, Waldemar. Die Industrialisierung Chinas. Diss. 1910.

7875. Kölsch, Hermann. Beiträge zur Kenntnis des Indiums. Diss. Zweibrücken 1909.

7876. Körner, Guglielmo. Separatabdrücke. Roma 1876—1910.

7877. Kohlmeyer, Ernst I. Über die Calciumferrite, ihre Konstitution und ihr Auftreten in hüttenmännischen Prozessen. Diss. Halle a. S. 1909.

7878. Kraze, Karl. Vorkommen und Nachweis von Jod in einigen natürlichen Salzmineralien. Diss. Halle a. S. 1909.

7879. Krimberg, R. Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln. Diss. Moskau 1907.

7880. Krumbhaar, Wilh. Über die Löslichkeit von Gasen in Metallen und Legierungen. Diss. Weida i. Thür. 1910.

7881. Laidlaw, P. P. The active principle of a Bini spear poison. London 1909.

7882. Lampe, E. H. Beiträge zur Alkalichlorid-Elektrolyse. Diss. Berlin 1910.

Kat.-Nummer.

7883. Landsberger, Felix. Über Nitrocumarine und ihre Konstitutionsermittelung. Diss. Berlin 1910.

7884. Lange, Hans. Studien über die Zusammensetzung heliumführender Mineralien. Diss. Halle a. S. 1910.

7885. Lehmann, Erhard. Untersuchungen über Doppelbrechung flüssiger Krystalle. Diss. Halle a. S. 1910.

7886. Leonard, A. G. G. Über Anilidsäuren, Anile und Pyrazolone der Diphenylizindioxyweinsäure und deren Absorptionsspektren. Diss. Bonn 1910.

7887. Leuchs, Otto. Verhalten von Baumwolle und Baumwollfärbungen zu verdünnten Kupfersalzlösungen. Diss. Weida i. Th. 1910.

7888. Lewin, L. Die Geschichte der Kohlenoxyd-Vergiftung. Leipzig 1909.

7889. Lewkowitsch, M J. Les Corps gras. 1909.

7890. Lieben, A. Cannizzaro. Wien 1910.

7891. Lieben, A. Skraup. Wien 1910.

7892. Lindner, Otto Über Trypsincaseinpepton. Diss. Weida i. Th. 1910.

7893. Lister, Joseph. Neue Isomeren von Nitranilinen. Diss. Weida i. Th. 1909.

7894. Lobenstein, Theodor. Beiträge zur Kenntnis von Hydrazonen. Diss. Weida i. Th. 1909.

7895. Löbel, Avram. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf *o*-Aldehydo-phenoxyessigsäure und die Überführung der entstehenden Produkte in Derivate des Cumarons. Diss. Berlin 1910.

7896. Lohse, Rudolf. Über die Lichtabsorption, die Radioluminescenz, den Farbstoffcharakter und die Ausbleichfähigkeit der Fulgide. Diss. Weida i. Th. 1909.

7897. Loose, Richard. Über indikationsfähige Azokombinationen. Diss. Marburg 1909.

7898. Lungwitz, Paul. Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Natriummalonester und Natriumacetessigester. Diss. Borna-Leipzig 1910

7899. Majerczik, Wilhelm. Die Berechnung elektrischer Freileitungen nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Diss. Berlin 1910.

7900. Mathesius, W. Die Entwicklung der Eisenindustrie in Deutschland (Rede). Düsseldorf 1910.

7901. May, Otto. Chemisch-pharmakognostische Untersuchung der Früchte von Sapindus Rarak DC Diss. Straßburg i. E. 1905.

7902. Meininger, Ernst. Beitrag zur Kenntnis einiger Gummiarten. Diss. Mülhausen i. E. 1908.

7903. Menge, Georg. A study of melting-point determinations. Washington 1910.

7904. Merwe, Charl van der. Kondensation des Dicyans mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Diss. Halle a. S. 1910.

7905. Metzler. Zur Kenntnis der Nebenvalenzen von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in organischen Verbindungen. Diss. München 1910.

7906 Meyer, Friedr. Die Technik der Verbrennung und Energiegewinnung aus städtischen Abfallstoffen. Leipzig 1910.

7907. Meyer, Kurt. Die Baugeschichte des Doms zu Brandenburg a. H. Diss. Berlin 1910.

7908. Michel, Franz Über die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und Ammoniak. Diss. Grüningen 1910.

7909. Mielck, Wilh. Pharmakognostisch-chemische Untersuchung des javanischen Lackharzes »Gala-Gala«. Diss. Straßburg 1908.

7910. Ministère de l'agriculture (France). Méthodes officielles pour l'analyse des denrées alimentaires. Paris 1909.

7911. Morawitz, Hugo. Über Adsorption und Kolloidfällung. Diss. Dresden 1910.

7911a. Morochowetz, L. Verhalten des Globulins zu den Säuren. Moskau 1910.

7912. Nernst, W. Development of general and physical chemistry during the last forty years. Washington 1909.

7913. Nicolaus, Georg. Die technischen Anforderungen des Wertpapierdruckes. Diss. 1909.

Kat.-Nummer.

7914. Niescher, Max. Kryoskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen. Diss. Weida i. Th. 1909.

7915. Novikow, Wassily. Die elektrolytische Abscheidung des Zinks an der Oberfläche der Lösung. Diss. Borna-Leipzig 1910.

7916. Otto, Martin. Vergleichende magnetische Untersuchungen an Ringen aus Eisen und Eisensiliciumlegierungen. Diss. Halle a. S. 1909.

7917. Peiseler, Gottlieb. Anwendung der modernen Organisationsgrundlagen auf Klein- und Mittelbetriebe. Diss. Berlin 1910.

7920. Peterke, Kurt. Untersuchungen über das Zeeman-Phänomen im sichtbaren Spektrum von Nickel und Palladium. Diss. Halle a. S. 1909.

7921. Philipp, Hans. Beiträge zur Kenntnis des Gurjunbalsamöles, des Caryophyllens und des Pinens. Diss. Weida i. Th. 1910.

7922. Plaschke, Emanuel. Über die Umwandlung des Methylalkohols in Formaldehyd nach dem Kontaktverfahren. Diss. Leipzig 1909.

7923. Plogmeier, Franz. Über die Bildung fester Oberflächen auf kolloidalen Flüssigkeiten und das lichtelektrische Verhalten derselben. Diss. Leipzig 1910.

7924. Pockrandt, Willy. Versuche zur Ermittlung der günstigsten Arbeitsweise der Rundschleifmaschine. Diss. Berlin 1910.

7925. Posnjak, Georg. Das Metastyrol und die beiden Distyrole. Diss. Weida i. Th. 1910.

7926. Prätorius, Paul. Organische Uranverbindungen. Diss. Halle a. S. 1909.

7927. Protz, Ludwig. Abhängigkeit der kubischen Kompressibilität von der Temperatur für Kalium und Natrium. Diss. Marburg 1909.

7928. Rathje, Arnold. Neuere Untersuchungen der Fette von Lycopodium, Secale cornutum, Semen Arecae und Semen Aleuritis cordatae, sowie der brasilianischen Pflanzenmilch Amapa Diss. Kiel 1908.

7929. Reichel, Hermann. Farbreaktionen bei der Hydrolyse von Säureanhydriden. Diss. Weida i. Th. 1910.

7930. Reinau, Erich Hellmut. Beiträge zur Kenntnis der Aceton-oxalsäure. Diss. Bonn 1909.

7931. Remmert, Paul. Über die Einwirkung aliphatischer Organomagnesiumverbindungen auf die freie Tere- und Isophthalsäure. Diss. Berlin 1910.

7932. Rohlf, Ernst. Bestimmung des Verhältnisses der beiden spez. Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ für die Hauptbestandteile der atmosphärischen Luft. Diss. Marburg 1909.

7933. Rosen, Baron Ernst von. Farbe und Konstitution von Oxychinonen und ihren Salzen. Diss. Weida i. Th. 1910.

7934. Rosenthal, Leo. Einwirkung von Dicyan auf Phenoläther und Kondensation von Ketonitrilen mit aromatischen Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Halle a. S 1909.

7935. Rosenthaler, Leopold. Phytochemische Untersuchung der Fischfangpflanze Verbascum sinuatum L. und einiger anderer Scrophulariaceen. Diss. Frankfurt a. M. 1901.

7936. Rothgießer, Franz. I. Über eine Erscheinung von Multirotation bei Rohrzucker-uranyl-komplexsalzen. — II. Über die Abhängigkeit der Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters vom Lösungsmittel. Diss. Berlin 1910.

7937. Ruppel, F. Deutsche und ausländische Krankenanstalten der Neuzeit. Diss. Leipzig 1910.

7938. Schäfer, Konrad. Über die Absorptionsspektren der Nitrate. Diss. Leipzig 1910.

7939. Schell, Kurt. Photographisch-photometrische Absorptionsmessungen an Jodsilber im ultravioletten Spektrum. Diss. Leipzig 1910.

7940. Schenck, Rudolf. Beiträge zur Bestimmung der Erweichungskoeffizienten natürlicher Bausteine. Diss. Berlin 1910.

7941. Scherer, Hermann. Über Phytosterine. Diss. Mülhausen i. E. 1909.

Kat.-Nummer.

7942. **Schmidt, W. A.** Die Erkennung von Blutflecken und die Unterscheidung von Menschen- und Tierblut in der Gerichtspraxis. Leipzig 1910.

7943. **Schmitz, Heinr.** Über Pepsinglutinpepton. Diss. Weida i. Th. 1909.

7944. **Schneider, John J.** Die Kugelfallprobe. Diss. Berlin 1910.

7945. **Scholl, Max.** Über Ketonspaltung der Benzotetronsäure und ihrer Homologen. Diss. Bonn 1910.

7946. **Schröder, Johann von.** Zur Kenntnis des Gerbprozesses. Diss. Dresden 1909.

7947. **Sée, Pierre.** Les diastases oxydantes et réductrices des champignons. Paris 1910.

7948. **Seidell, Atherton.** The solubilities of the pharmacopœial organic acids and their salts. Washington 1910.

7949. **Seidner, Michael.** Theorie und Konstruktion der Teillochwicklungen für Mehrphasengeneratoren. Wien 1910.

7950. **Sell, Hans.** Über die Umwandlung von Kalkstickstoff in Cyanid. Diss. Berlin 1910.

7951. **Seydel, Siegfried.** Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution einiger ungesättigter cyclischer Ketone, Ketonderivate und einiger Fulgide. Diss. Weida i. Th. 1909.

7952. **Siebeck, Adolf.** Über einige organische Eisensalze. Diss. Wattenscheid 1908.

7953. **Simmer, Aug.** Über das Verhalten der Alkaloidsalze und anderer organischer Substanzen zu den Lösungsmitteln der Perforationsmethode, insbesondere Chloroform, sowie über Reduktionswirkungen der Alkaloide. Diss. Straßburg i. E. 1906.

7954. **Singer, Felix.** Über künstliche Zeolithe und ihren konstitutionellen Zusammenhang mit anderen Silicaten. Diss 1910.

7955. **Skworzow, Wl.** Vergleichende Untersuchung über die stickstoffhaltigen Extraktivstoffe der Muskeln von Kalb und Rind. Moskau 1909.

7876. **Smedley, E. und Milner, R. D.** Dietary studies in public institutions in Philadelphia. Washington 1910.

7957. **Stockfisch, Karl.** Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Anhydroecgonin- und *d*-ψ-Ecgoninester. Diss. Berlin 1910.

7958. **Südmersen, H. J. u. Glenny, A. T.** Variation in susceptibility of Guinea-Pigs to Diphtheria toxin. London 1909.

7959. **Südmersen, H. J u. Thompson, E. T.** The cultivation and biological characters of Bacillus Acnes. London 1909.

7960. **Tischner, Walter.** Zur Partialreduktion orthosubstituierter Nitroverbindungen Diss. Weida i. Th. 1910.

7961. **Trobridge, Frederick G.** Über die Ester- und Amidsäuren der Itaconsäure. Diss. Beuel a. Rh.

7962. **Trunkel, Hans.** Über Leim und Tannin. Diss. Weida i. Th. 1910.

7963. **Türk, Friedrich.** Über die adsorbierenden Eigenschaften verschiedener Kohlesorten. Straßburg i. E. 1906.

7964. **Ulrich, Max.** Untersuchungen über gewöhnliche und innere Komplexsalze. Diss. Weida i. Th. 1910.

7965. **Vieth, Gerhard.** Die magnetische Drehung der Polarisationsebene in flüssigen Krystallen. Diss. Halle 1910.

7966. **Volborth, Alexis von.** Über das Verhalten von Dicarbonsäureanhydriden, deren Hydrate nicht existenzfähig sind, gegen Ammoniak, Anilin und *p*-Toluidin. Diss. Bonn 1910.

7967. **Volk, Walther.** Untersuchungen in der Cumarinreihe. Diss. Marburg 1910.

7968. **Volmer, Max.** Photographische Umkehrungserscheinungen. Diss. Weida i. Th. 1910.

7969. **Vossen, Gust.** Die Einwirkung von Chloral auf Malonester, eine Studie zum Benzolproblem. Diss. Bonn 1910.

7970. **Wachendorff, Theodor.** Beitrag zur Kenntnis der Hofmann-Curtiusschen Abbaureaktion und der Benzilsäure-Umlagerung. Diss. Bonn 1910.

Kat.-Nummer.

7971. Waidner, C. W. u. Burgess, G. K. Note on the temperature scale between 100° and 500° C. Washington 1910.

7972. Waidner, C. W. u. Burgess, G. K. Platinum resistance thermometry at high temperatures. Washington 1910.

7973. Walpole, G. S. Chart presentation of recent work on indicators. London 1910.

7974. Wasilewski, Georg. Über die Ausdehnung von Flüssigkeiten. Diss. Münster i. W. 1909.

7975. Weber, Walter. I. Versuche zur Aufklärung und Beseitigung von Fehlern bei der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung. — II. Ebullioskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen. Diss. Weida i. Th. 1910.

7976. Weidenhaupt, Otto. Über die Bindung des Schwefelkohlenstoffs durch Aminosäuren. Diss. Weida i. Th. 1910.

7977. Weidner, Edm. Reduktionsversuche von *o*-Nitroverbindungen. Diss. Weida i. Th. 1910.

7978. Weiller, Paul. Die Bleisilicate. Diss. Halle a. S. 1909.

7979. Weinhausen, Hugo. Zur Kinetik des Menthons. Diss. Halle a. S. 1910.

7980. Wenz, Wilh. Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Kaliumdampf und die daraus folgende Einatomigkeit seiner Molekeln. Diss. Marburg 1909.

7981. Werner, Paul. Beiträge zum Nachweis von Beimischungen tierischen Fettes zu Pflanzenfett mit Hilfe von Cholesterin und Phytosterin. Diss. Berlin 1911.

7982. Witt, O. N. Development of technological chemistry during the last forty years. Washington 1909.

7983. Witt, Otto N. Rückblicke und Ausblicke auf dem Gebiete der technischen Chemie. Rede. Berlin 1911.

7984. Wolff, Justus. Über 2.6-Dichlor-*p*-phenylendiamin. Diss. Berlin 1909.

7985. Wolk, M. Daffy. Contribution à l'étude de l'azoture d'aluminium et de l'azoture de Baryum. Diss. Nancy 1910.

7986. Zablinsky, Karl. Beiträge zur Kenntnis des Meta-Nicotins. Diss. Berlin 1910.

7987. Zimmermann, J. Über die Spaltung des Gypsophila-Saponins. Diss. Straßburg i. E. 1909.

7988. Zimmermann, Rudolf. Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenols und *p*-Kresols in Gemischen derselben und ihre Anwendung auf den Harn. Diss. Weida i. Th. 1910.

W. Marckwald,
z. Z. Bibliothekar.

Geschäftsordnung

für die

Bibliothek

der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.

(Vorstandsbeschlüsse vom 27. 7. 1879, 28. 11. 1886, 1. 12. 1896, 20. 11. 1900 und 1. 12. 1908.)

§ 1. Das Lesezimmer der Bibliothek, Sigismundstr. 4 II, ist Montag u. Dienstag von 4—8, Mittwoch, Freitag, Sonnabend von 3—7, Donnerstag von 10—2 Uhr geöffnet.

§ 2. Nach auswärts werden nur die zweiten Exemplare der seit 1887 (inkl.) erschienenen chemischen Dissertationen verliehen.

§ 3. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch etc. ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Zeitschriften dürfen nur im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.

§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Kasse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, weiterhin Bücher zu entnehmen.

§ 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen, oder die Ersatz- resp. Reparaturkosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar 1—2 Mal im Jahre sämtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistieren.

§ 10. Die Bibliothek ist vom 15. August bis 1. Oktober geschlossen.

Berichtigungen.

Erläuterung. Die Zeile, in welcher die Berichtigung einzutragen ist, wird durch ihre vertikale Entfernung in Millimetern von dem unter der Seitenzahl befindlichen Strich angegeben. Bei komplizierten Formeln ist der Ort der einzutragenden Berichtigung außerdem durch Angabe seiner Entfernung in Millimetern vom linken Rand des Textes noch näher bezeichnet.

Die mit einem * versehenen Berichtigungen sind bereits früher in den Berichtigungsverzeichnissen der einzelnen Hefte mitgeteilt worden.

*Jahrg. **41**, S. 2701, 137—158 mm v. o. sind die Angaben über das Chinal-din-jodmethylat zu streichen, da sie auf Verwechslung beruhen.

» **43**, Heft 2, S. 332, 6 mm v. o. lies: »$C_{12}H_{23}ON_3$« statt »$C_{12}H_{23}O_3N$«.

» **43**, » 2, » 334, 119 » v. o. lies: »$C_{17}H_{13}O_5N$« statt »$C_7H_{13}O_5N$«.

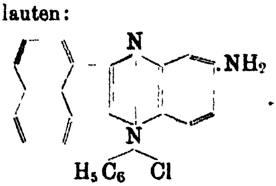
» **43**, » 2, » 358, 70 u. 109 mm v. o. lies: »$C_8H_{19}NO$« statt »$C_8H_{17}NO$«

» **43**, » 2, » 435, 64 mm v. o. lies: »$C_{14}H_6N_3O_6Br$« statt »$C_{16}H_6N_3O_6Br$«.

» **43**, » 2, » 438, 36 » v. o. lies: »$C_{14}H_{11}O_2ClN_4$« statt »$C_{14}H_{11}O_2BrN_4$«.

» **43**, » 2, » 443, 85—108 mm v. o. müssen Überschrift und Formel lauten:

2-Amino-*N*-phenyl-acenaphthophenazonium-chlorid,



* » **43**, » 3, » 488, 94 mm v. o. lies: »231« statt »213«.

* » **43**, » 3, » 488, 112 » v. o. lies: »220« statt »200«.

* » **43**, » 3, » 563, 177 » v. o. lies: »Journ. Amer. Chem. Soc.« statt »Amer. Chem. Journ.«.

» **43**, » 3, » 594, 156 » v. o. lies: »$C_{13}H_7O_8N_3S$« statt »$C_{13}H_7O_3N_3S$«.

» **43**, » 4, » 690, 149 » v. o. lies: »$C_{18}H_{19}O_3N$« statt »$C_{14}H_{19}O_3N$«

Jahrg. 43, Heft 5, S. 792, 79 mm v. o. lies: »$C_{23}H_{19}N$« statt »$C_{22}H_{19}N$«.

* » 43, » 5, » 810, 30 » v. o. lies:

»Mol.-Gew. 318« statt »514«
»Ber. $\Sigma\alpha$ 31.79« » »32.20«
»Gef. » 32.20« » »31.79«.

* » 43, » 5, » 815 u. 819, müssen am Kopf der Tabellen unter M_D die Worte »gef.« und »ber.« vertauscht werden.

* » 43, » 5, » 817, unter Zimtaldehyd

lies: 40.03 | 44.08 | + 4.15 | + 3.14
statt: 41.03 | 45.21 | + 4.18 | + 3.17

* » 43, » 5, » 889, 84 mm v. o. lies: »Schmp.68⁰« statt »Schmp.82⁰«.

» 43, » 5, » 944, 125 » v. o. lies: »C_8H_9J« statt »C_8H_8J«.

» 43, » 5, » 945, 25 » v. o. lies: »C_8H_9J« statt »C_8H_8J«.

* » 43, » 5, » 956, 23 » v. o. lies: »*p*-Tolylacrylsäure« statt »*p*-Toluylsäure«.

* » 43, » 6, » 1007, 165 » v. o. lies: »sulfosäuren« statt »sulfosäure«. »Alizarins« statt »Anthrachinons«.

» 43, » 6, » 1040, 95 » v. o. lies: »$C_7H_9O_2Ag$« statt »C_7H_9Ag«.

» 43, » 6, » 1079, 17 » v. o. lies: »$C_5H_7O_2Tl$« statt »$C_5H_9O_2Tl$«.

» 43, » 7, » 1217, 81 » v. o. lies: »$C_{14}H_{12}NO_3$« statt »$C_{14}H_3NO_4$«.

» 43, » 7, » 1317, 75 » v. o lies: »$C_{16}H_{18}O_2N_4$« statt »$C_{16}H_{20}O_2N_4$«.

» 43, » 8, » 1362, 104 » v. o. lies: »*o*Xylylencyanid« statt »*o*-Xylylenbromid«.

» 43, » 8, » 1588, 64 » v. o. lies: »$C_{20}H_{18}O$« statt »$C_{12}H_{18}O$«.

» 43, » 9, » 1628, 108 » v. o. lies: »$C_8H_{13}O_4N_2$« statt »$C_8H_{14}O_4N_3$«.

» 43, » 9, » 1644, 112 » v. o. lies: »Tantals 183, während zurzeit .... Atomgewichtskommission der Wert Ta = 181 aufgenommen ist«.

* » 43, » 9, » 1673, 56 » v. o. lies: »1-Nitro-3.5-diamino-benzol« statt »1-Nitro-3.5-dinitro-benzol«.

» 43, » 9, » 1693, 59 » v. o. lies: »Trinitrobenzol« statt »Trinitrotoluol«.

» 43, » 9, » 1689, 130 » v. o. lies: »$C_7H_7O_4N$« statt »$C_7H_9O_4N$«.

» 43, » 9, » 1723, 30 » v. o. lies: »$C_{12}H_{22}O$« statt »$C_{22}H_{22}O$«.

» 43, » 9, » 1723, 60 » v. o. lies: »Sdp$_{10}$. 130—132⁰« statt »Sdp$_{10}$. 140—132⁰«.

» 43, » 10, » 1840, 127 » v. o. lies: »$C_{21}H_{16}O_4N_2$« statt »$C_{12}H_{16}O_4N_2$«.

» 43, » 10, » 1865, 128 » v. o. lies: »$C_{19}H_{19}O_2N_3$« statt »$C_{19}H_{18}O_2N_3$«.

» 43, » 10, » 1889, 111 » v. o. lies: »$C_{17}H_{18}O_5$« statt »$C_{17}H_{18}O_4$«.

Jahrg. 48, Heft 10, S. 1915, 68 mm v. o. lies: »$C_{18}H_{18}O_5N_2$« statt »$C_{18}H_{18}O_5N$«.

» 48, » 10, » 1923, 153 » v. o. } lies: »hydrochinolin« statt
» 48, » 10, » 1925, 27 » v. o. } »hydrochinaldin«.

» 48, » 11, » 1983, 88 » v. o. lies: »$C_{16}H_{14}ON_4$« statt »$C_{15}H_{14}ON_4$.«.

* » 48, » 11, » 2020, 43 u. 55 mm v. o. lies: »$C_6H_3\substack{(OCH_3)_2\\SO_3K}$« statt »$C_6H_3\substack{(OH)_2\\SO_3K}$«.

* » 48, » 11, » 2020, 55 mm v. o. lies: »K 15.23« statt »K 12.23«.

» 48, » 11, » 2038, 121 » v. o. lies: »$C_8H_{19}N$« statt »$C_7H_{19}N$«.

» 48, » 12, » 2213, 157 » v. o. lies: »$C_{19}H_{14}ON_2$« statt »$C_{19}H_{14}ON_3$«.

* » 48, » 12, » 2222, 32 » v. o. lies: »Triazol« statt »Tetrazol«.

* » 48, » 12, » 2222, 47 » v. o. lies: »*N*-Phenyl-triazol« statt »*N*-Phenyl-tetrazol«.

* » 48, » 13, » 2320, 45—50 mm v. o. lies: »Es hat eine Dichte von nahe 0.88 und ändert diese bei Zimmertemperatur nur um etwa $^1/_2{}^0/_{00}$ pro Grad«.

» 48, » 13, » 2438, 122 mm v. o. lies: »$C_{15}H_{29}O_4N_3$« statt »$C_{15}H_{28}O_4N_3$«.

» 48, » 13, » 2472, 94 » v. o. lies: »$C_{28}H_{20}O_3Cl_2$« statt »$C_{28}H_{30}O_3Cl_2$«.

* » 48, » 13, » 2561, 124 » v. o. lies: »halbe mol. Menge« statt »doppelte mol. Menge«.

» 48, » 13, » 2587, 121 » v. o. lies: »$C_{16}H_{10}O_6N_4$« statt »$C_{10}H_{10}O_6N_4$«.

» 48, » 14, » 2712, 175 » v. o. lies: »$C_{20}H_{29}N_2J$« statt »$C_{10}H_{29}N_2J$«.

» 48, » 14, » 2764, 169 » v. o. lies: »$C_{16}H_{16}O_3N_4$« statt »$C_{16}H_{17}O_3N_4$«.

* » 48, » 15, » 2783, 128 » v. o. lies: »des Ingenieurs« statt »von Dr.«.

» 48, » 15, » 2818, 94 » v. o. lies: »$C_6H_3(OH)_3$, 3 $CH_3.CO.CH_3$« statt »$C_6H_3(OH)_3$, 2 $CH_3.CO.CH_3$«.

» 48, » 15, » 2819, 35 » v. o. lies: »$C_6H_{10}O$« statt »C_6H_8O«.

» 48, » 15, » 2853, 13 » v. o. lies: »J. v. Braun« statt »S. v. Braun«.

» 48, » 16, » 3152, 35 » v. o. lies: »$C_9H_{13}O_5N_3$« statt »$C_9H_{13}O_2N_3$«.

» 48, » 16, » 3152, 51 » v. o. lies: »$C_9H_{12}O_6N_2$« statt »$C_9H_{12}O_2N_2$«.

» 48, » 16, » 3285, 35 » v. o. lies: »$C_{10}H_{15}NO_3$« statt »$C_{16}H_{15}NO_3$«.

» 48, » 16, » 3286, 33 » v. o. lies: »$C_8H_{12}N_2O_2$« statt »$C_8H_{12}N_2$«.

Jahrg. 43, Heft 17, S. 3463, 58 mm v. o. füge hinzu: »Diese Verbindung wurde kürzlich mit dem Schmp. 210° von Ullmann und Gross (diese Berichte, Jahrg. 43, Heft 14, S. 2697) beschrieben«.

» 43, » 17, » 3473, 45 mm v. o. lies: »$C_{21}H_{19}O_2N_3$« statt »$C_{11}H_{14}O_2N_3$«.

» 43, » 19, » 3792, 148 » v. o. lies: »Piperin, $C_{17}H_{19}O_3N$« statt »Piperin, $C_{17}H_{19}O_2N$«.

» 43, » 19, » 3812, 111 » v. o. lies: »Pyrazo-pyridin« statt »Triazo-pyridin«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Str. 26.